

**Universidad Complutense de Madrid**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Departamento de Química Inorgánica**



**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS FASES MIXTAS  
DE SELENIO Y TIERRAS RARAS**

**TESIS DOCTORAL**

**Milagros de Pedro Conal**

**Madrid, 1994**

Universidad Complutense  
Facultad de Ciencias Químicas

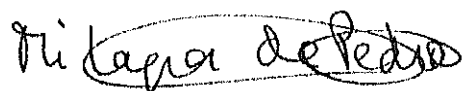
SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS FASES MIXTAS  
DE SELENIO Y TIERRAS RARAS

Memoria que para optar  
al grado de doctor presenta  
Milagros de Pedro Conal

Madrid, 1994

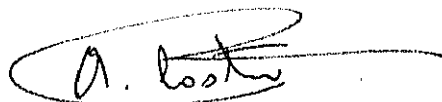
Esta tesis doctoral ha sido realizada en el  
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid  
del Consejo Superior de Investigaciones Científicas

EL DOCTORANDO

A handwritten signature in dark ink, reading "Milagros de Pedro". The signature is written in a cursive style, with the first name "Milagros" and the last name "de Pedro" clearly visible. The signature is enclosed within a faint, hand-drawn oval border.

Milagros de Pedro Conal

EL DIRECTOR

A handwritten signature in dark ink, reading "A. Castro". The signature is written in a cursive style, with the initials "A." and the last name "Castro" clearly visible. The signature is enclosed within a faint, hand-drawn oval border.

Alicia Castro Lozano

*A mis padres y  
hermano.*

*Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Sede D, del C.S.I.C., a cuyo director Dr. Oscar García Martínez quiero expresar mi agradecimiento.*

*Doy las gracias en primer lugar a la Dra. M. Alicia Castro, quien ha dirigido este trabajo, por sus orientaciones y continuo interés que ha demostrado en todo momento.*

*Una mención aparte para el Dr. Isidoro Rasines, en cuyo antiguo grupo de trabajo inicié mi labor investigadora.*

*También quiero agradecer a las Dras. Araceli Ramírez y Pilar Millán sus valiosos consejos y ayuda prestada en la corrección de este manuscrito.*

*Mi profundo reconocimiento a los Drs. Renée Enjalbert y Jean Christian Trombe, del Centre de Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS, de Toulouse (Francia), así como a su director Dr. Jean Galy, sin cuya colaboración una parte de este trabajo no hubiera sido factible.*

*De forma muy particular expresar mi gratitud a mis padres y hermano por su ayuda, comprensión e incondicional apoyo durante todo el desarrollo de este trabajo.*

*Quiero hacer una especial mención a Dña. M<sup>a</sup> Teresa Montero, y D. Juan B. de la Cruz por la inagotable paciencia que han mostrado durante todo este tiempo.*

*Finalmente expresarme mi agradecimiento a todas aquellas personas que de una forma u otra han colaborado en la realización de esta tesis.*

## *Indice*

pág

I.INTRODUCCION.....	1
II.EXPERIMENTAL.....	17
II.1. Análisis químico.....	18
II.2. Análisis térmico.....	18
II.3. Difracción de rayos X.....	18
II.3.a. Método del polvo.....	18
II.3.b. Método del cristal único.....	19
II.4. Medidas de densidad.....	20
II.5. Espectroscopía infrarroja.....	21
II.6. Medidas magnéticas.....	21
II.7. Difracción de electrones.....	22
III. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.....	23
III.1. Tratamientos a vacío.....	24

III.1.a. Obtención de fases $R_2Se_4O_{11}$ y $R_4Se_7O_{20}$ .....	24
III.1.b. Obtención de vídrios.....	27
III.2. Reacciones pseudo-hidrotermales.....	27
III.3. Tratamientos al aire.....	28
III.3.a. Síntesis directa.....	28
III.3.b. Reacciones de descomposición.....	29
IV. ESTUDIO DE LAS FASES.....	31
IV.1. Fases hidrogenadas.....	32
IV.1.a. $Nd(HSeO_3)(SeO_3) \cdot 2H_2O$ .....	32
IV.1.a.i. Análisis químico.....	32
IV.1.a.ii. Análisis térmico.....	32
IV.1.a.iii. Espectros infrarrojos.....	36
IV.1.iv. Estudio estructural.....	36
IV.1.b. $Pr_2(HSeO_3)_2(SeO_3)_2$ .....	55
IV.1.b.i. Análisis químico.....	55



IV.1.b.ii. Análisis térmico.....	55
IV.1.b.iii. Espectroscopía infrarroja.....	57
IV.1.b.iv. Comportamiento magnético.....	59
IV.1.b.v. Estudio estructural.....	59
IV.2. Fases anhidras.....	76
IV.2.a. $\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .....	76
IV.2.a.i. Análisis químico.....	76
IV.2.a.ii. Análisis térmico.....	76
IV.2.a.iii. Espectroscopía infrarroja.....	79
IV.2.a.iv. Estudio por difracción de rayos X.....	79
IV.2.b. $\text{Pr}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .....	83
IV.2.b.i. Espectroscopía infrarroja.....	83
IV.2.b.ii. Estudio por difracción de rayos X.....	83
IV.2.c. $\text{R}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ , R = Gd, Dy y Ho.....	86
IV.2.c.i. Análisis químico.....	86
IV.2.c.ii. Análisis térmico.....	86
IV.2.c.iii. Espectroscopía infrarroja.....	89

IV.2.c.iv. Estudio por difracción de rayos X.....	89
IV.2.d. $R_2Se_4O_{11}$ , R = Y, Er, Tm, Yb y Lu.....	96
IV.2.d.i. Análisis químico.....	96
IV.2.d.ii. Análisis térmico.....	96
IV.2.d.iii. Espectroscopía infrarroja.....	99
IV.2.d.iv. Estudio por difracción de rayos X.....	99
IV.2.e. $R_4Se_7O_{20}$ , R = Pr, Nd, Sm, Eu y Tb.....	109
IV.2.e.i. Análisis químico.....	109
IV.2.e.ii. Análisis térmico.....	109
IV.2.e.iii. Espectroscopía infrarroja.....	111
IV.2.e.iv. Estudio por difracción de rayos X.....	114
IV.2.f. $R_2Se_3O_9$ , R = La, Pr y Nd.....	122
IV.2.f.i. Análisis químico.....	122
IV.2.f.ii. Espectroscopía infrarroja.....	123
IV.2.f.iii. Estudio por difracción de rayos X.....	123
IV.2.g. $R_2Se_3O_9$ , R = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.....	129
IV.2.g.i. Análisis químico.....	129

IV.2.g.ii. Espectroscopía infrarroja.....	129
IV.2.g.iii. Estudio por difracción de rayos X.....	131
IV.2.h. $R_2SeO_6$ , R = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.....	146
IV.2.h.i. Análisis químico.....	146
IV.2.h.ii. Espectroscopía infrarroja.....	146
IV.2.h.iii. Estudio por difracción de rayos X.....	148
V. DISCUSION GENERAL.....	166
VI. CONCLUSIONES.....	174
VII. BIBLIOGRAFIA.....	178

## **I. INTRODUCCION**

Dentro de la investigación científica, en el área de la química, la búsqueda de nuevas fases sólidas, en particular óxidos u oxocompuestos, ha dado lugar en los últimos años a un intenso trabajo con el resultado de la obtención de materiales con nuevas características básicas y con interesantes propiedades ópticas, eléctricas, etc.

Para establecer las bases necesarias que permitan diseñar los materiales que se desea preparar, es necesario tener en cuenta las características fundamentales de los compuestos que se utilizarán como reactivos de partida. De esta manera, en esta Memoria se comenzará por describir brevemente las características de los sesquióxidos de tierras raras y, posteriormente, de los oxocompuestos de selenio.

Los sesquióxidos  $R_2O_3$ , son los óxidos más estables de las tierras raras, con tres excepciones:  $CeO_2$ ,  $Pr_6O_{11}$  y  $Tb_4O_7$ . Son compuestos bien caracterizados y se obtienen como productos finales de la combustión de los metales o de la descomposición térmica de los hidróxidos, carbonatos, nitratos y otras oxosales.

Todos los sesquióxidos son fuertemente básicos y especialmente los de menor masa molecular, siendo prácticamente insolubles en agua, aunque algunos reaccionan con ella formando hidróxidos. Hay que destacar el  $La_2O_3$  que es poco soluble en agua fría y descompone en agua caliente. Prácticamente todos son solubles en ácidos minerales, además el  $La_2O_3$  es soluble en  $NH_4^+$  y el  $Y_2O_3$  en otras bases. Presentan puntos de fusión bastante elevados, todos ellos por encima de los 1500 °C. Son estables al aire, salvo  $La_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$  y  $Ce_2O_3$ , el primero de los cuales se carbonata y el resto se oxida fácilmente al entrar en contacto con el oxígeno de la atmósfera, dando lugar a los óxidos más estables.

En cuanto a sus propiedades físicas, hay que destacar su conductividad eléctrica, que decrece a medida que aumenta el peso atómico, salvo para el  $Y_2O_3$ , su conductividad iónica, y sus propiedades magnéticas, variando la susceptibilidad según la ley de Curie-Weiss. También presentan importantes propiedades mecánicas, sobre todo propiedades elásticas en función de la temperatura [1]. Actualmente despiertan una atención especial en la industria para el recubrimiento de reactores nucleares, en particular  $Sm_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$  y  $Gd_2O_3$ .

Hoy en día se ha descubierto que los elementos de las tierras raras no son tan raros como

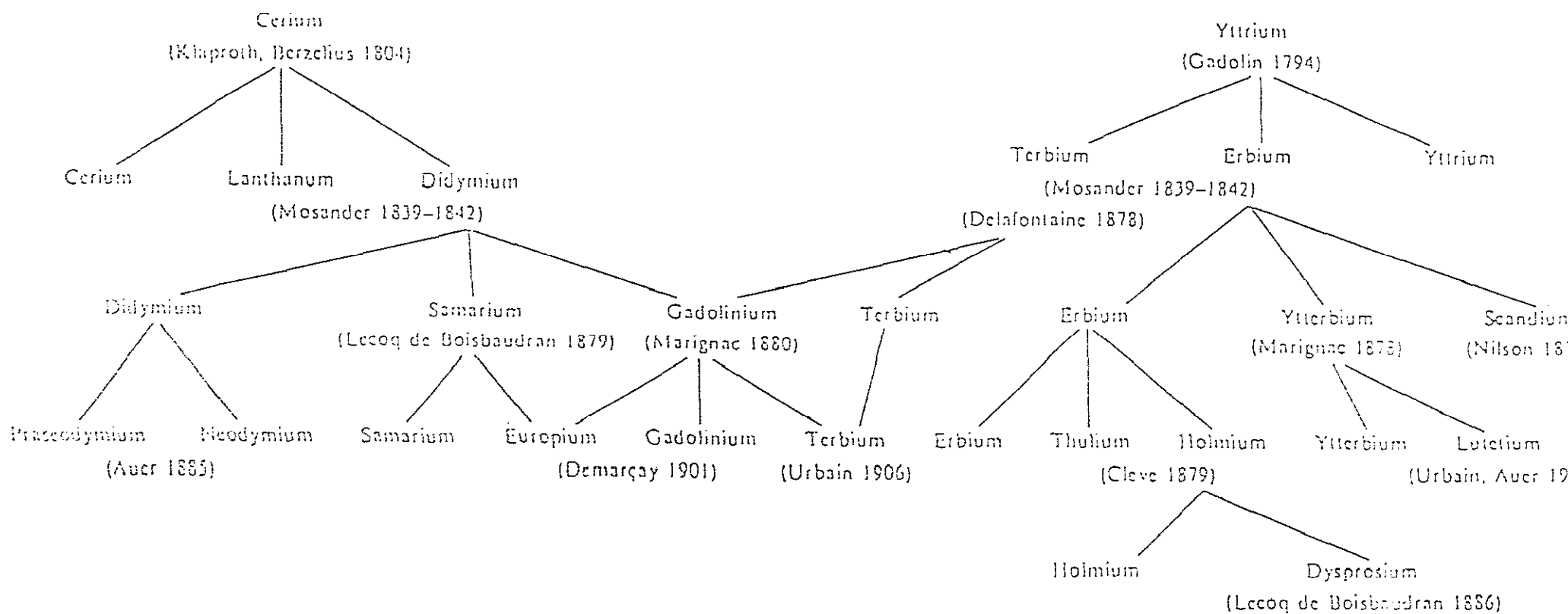
se creía antiguamente, un caso concreto, el ytrio es más abundante en la Tierra que el cadmio o el mercurio. Se suelen encontrar en pequeñas concentraciones en numerosas rocas, aunque debido a su gran similitud en las propiedades químicas individuales, ha sido difícil hasta hace no muchos años, la separación efectiva de muestras suficientemente puras para realizar algunos estudios precisos sobre estos óxidos. La aparición en la química de métodos analíticos de separación y técnicas de espectroscopía, ha hecho mucho más sencilla su separación e identificación posterior. Este quizá sea otro de los motivos de su descubrimiento tan tardío.

La historia de las tierras raras se remonta a 1804 cuando se encontró un mineral de color negro, que no se podía identificar con ninguno de los conocidos hasta la fecha, en la Tabla I.1, podemos observar una clasificación cronológica del descubrimiento de estos elementos, pero no fue hasta 1924 que Goldschmidt y colaboradores [2] empezaron a estudiarlos de forma sistemática. Este mismo grupo [3] demostró la existencia de tres tipos diferentes de estructuras cristalinas para los sesquióxidos de las tierras raras, a pesar de la variación relativamente pequeña de los radios iónicos de los cationes entre el lantano y el lutecio, de 1.06 a 0.85 Å para una coordinación 6. Estos tipos estructurales son: A, tipo hexagonal, B, monoclinico y el de simetría cúbica, C.

Una de las características más notables que hay que destacar en estos óxidos es su polimorfismo, de forma muy especial el  $Y_2O_3$  y  $La_2O_3$ . Actualmente se conocen cinco tipos estructurales diferentes: los propuestos por Goldschmidt [3] anteriormente mencionados, junto con el hexagonal H y el cúbico X.

Los primeros estudios realizados por difracción de rayos X, sobre los sesquióxidos de tierras raras que presentan la estructura tipo A, hexagonal, que abarca desde el  $La_2O_3$  hasta el  $Nd_2O_3$ , ambos inclusive (Tabla I.2), fueron realizados por Zachariasen [4], quien propuso un modelo estructural en capas, tipo antiyoduro de cadmio. Posteriormente, Pauling [5] propuso otro modelo diferente al anterior, también de simetría hexagonal, con grupo espacial  $P\bar{3}m1$  (nº 164), confirmándose más adelante este último resultado, mediante diversos estudios realizados con diferentes técnicas, tales como difracción de rayos X, neutrones y espectroscopía Raman e infrarroja.

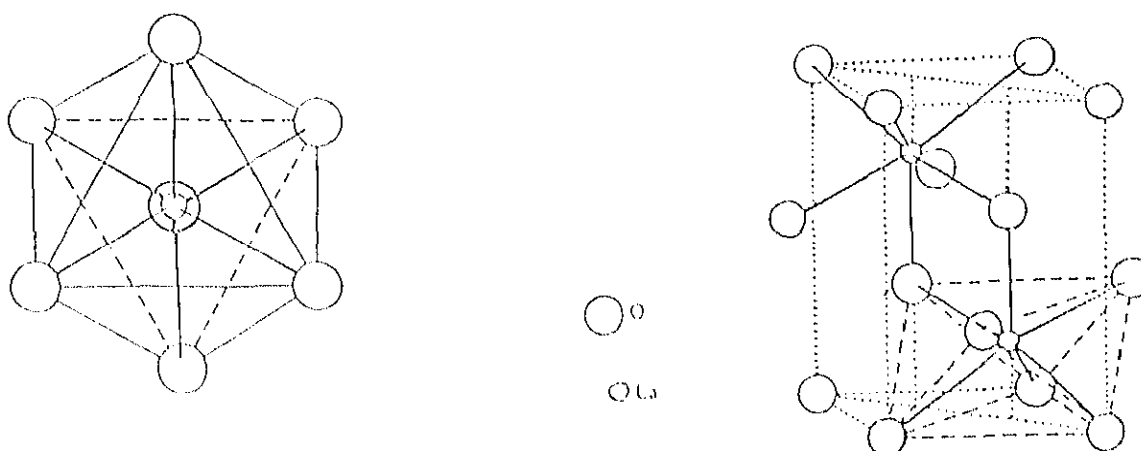
Podemos describir la estructura de la siguiente manera: cada uno de los cationes está coordinado con 7 átomos de oxígeno, 4 más cercanos y otros 3 más alejados, dando lugar



**Tabla I.1**

Cronología del descubrimiento de los elementos de las tierras raras.

a unidades  $\text{RO}_7$ , en forma de octaedro monoapuntado, como indica la figura I.1. Los oxígenos tienen dos tipos de coordinación, una tetraédrica y otra octaédrica.



**Figura I.1**

Estructura tipo A de los sesquióxidos de tierras raras.

Posteriormente Müller-Buschbaun y colaboradores [6] proponen otro modelo estructural, con la misma simetría, que es en realidad un modelo análogo al de Pauling, pero que puede considerarse como el resultado del intercrecimiento de dos estructuras tipo Pauling, distribuidas estadísticamente en una relación 1:1.

**Tabla I.2**

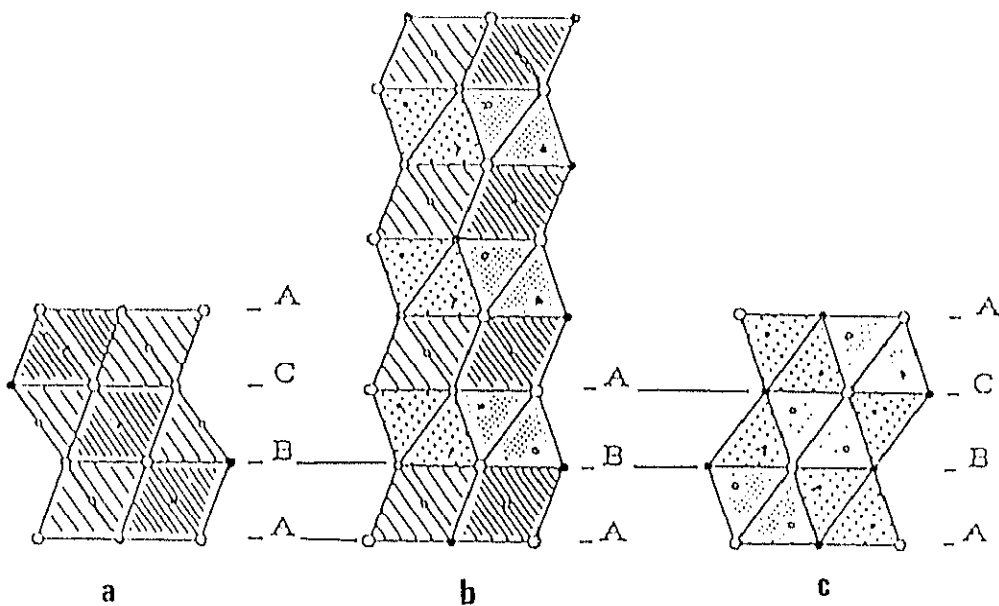
Estructuras cristalinas de los sesquióxidos de tierras raras.

Tipo A	Tipo B	Tipo C
$\text{La}_2\text{O}_3$ $\text{Ce}_2\text{O}_3$ $\text{Pr}_2\text{O}_3$ $\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Pm}_2\text{O}_3$ $\text{Sm}_2\text{O}_3$ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ $\text{Gd}_2\text{O}_3$ $\text{Tb}_2\text{O}_3$ $\text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ $\text{Gd}_2\text{O}_3$ $\text{Dy}_2\text{O}_3$ $\text{Er}_2\text{O}_3$ $\text{Yb}_2\text{O}_3$



Caro [7] describe esta estructura en términos de tetraedros, esto es, formada por láminas  $(RO)_n^{n+}$  constituidas por tetraedros  $RO_4$  que comparten aristas a lo largo de un eje. Estas láminas se apilan unas sobre otras, separadas por capas de oxígeno, conservando en todos los casos la simetría hexagonal.

Una última forma de describir la estructura tipo A de los sesquióxidos de tierras raras, fue hecha recientemente por Hyde y colaboradores [8], donde considera que es un perfecto empaquetamiento hexagonal compacto de cationes, en el que los huecos tetraédricos y octaédricos están ocupados, de forma alterna en las diferentes capas, por aniones, lo que es asimilable a un intercrecimiento de capas de una estructura tipo NaCl, con láminas de una estructura tipo fluorita (Figura I.2).



**Figura I.2**

Intercrecimiento de capas NaCl y fluorita en los sesquióxidos de tierras raras con estructura tipo A.

La estructura tipo B, monoclínica, es característica de los sesquióxidos de los lantánidos del centro de la serie (Tabla I.2), fue estudiada por Goldsmidt y colaboradores [3] y Douglas y colaboradores [9], estos últimos mediante la caracterización de una muestra de

$\text{Sm}_2\text{O}_3$  por difracción de rayos X, llegando a la conclusión de que se trataba de un compuesto monoclinico, pero no determinándose el grupo espacial. Al poco tiempo Cromer [10] confirmó que la estructura tipo B es monoclinica y le asignó el grupo espacial  $C2/m$  (nº 12), con un valor de  $Z = 6$ .

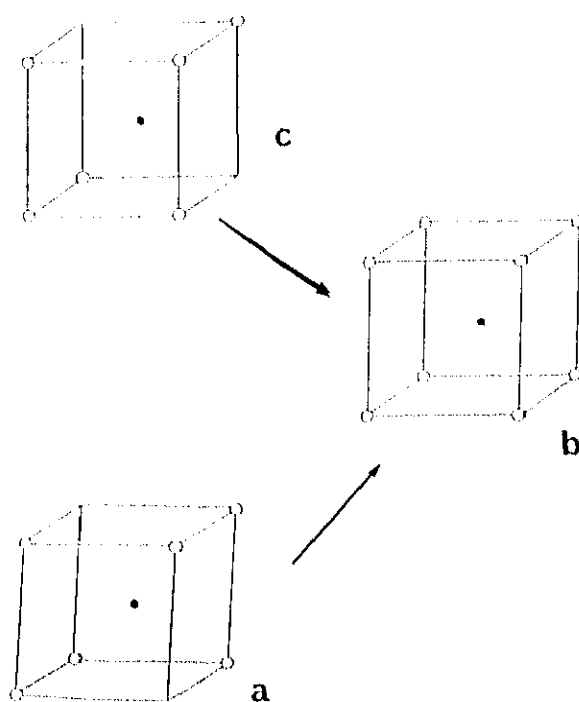
Esta estructura puede relacionarse con la tipo A. En efecto, en el grupo estructural B de los sesquióxidos de las tierras raras también existen unidades  $\text{RO}_7$ , pero de tres tipos diferentes, en el primero de los cuales la coordinación de R puede describirse formalmente como un octaedro, con un séptimo átomo de oxígeno en la dirección de un eje ternario, el poliedro  $\text{RO}_7$  es, como en el tipo estructural A, un octaedro monoapuntado. La coordinación de las otras dos clases de átomos metálicos está formada por seis átomos de oxígeno que forman un prisma trigonal y el séptimo se sitúa en la normal a una de las caras del prisma. De este modo, se puede considerar la estructura tipo B como una estructura tipo A pero distorsionada.

La estructura tipo C, cúbica centrada en el cuerpo, se conoce desde 1930, fue estudiada primeramente por Pauling y Shappel [11], encontrándose que es isoestructural con el mineral bixbeita  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ , con un grupo espacial  $Im\bar{3}$  (nº 206) y  $Z = 16$ .

Esta estructura está relacionada con la de la fluorita, de la cual puede considerarse derivada al eliminar la cuarta parte de los aniones, y reajustando después los iones R y óxido. Los átomos metálicos adoptan coordinación 6 y son de dos tipos: por falta de dos aniones en la diagonal de un cubo (Figura 1.3a) o en la diagonal de una cara (Figura 1.3c), pudiéndose considerar en ambos casos como octaedros distorsionados. La estructura puede describirse, en conjunto, como una agrupación de octaedros distorsionados con aristas comunes, esto es, una red cúbica centrada en las caras distorsionada, donde las 3/4 partes de los huecos tetraédricos están ocupados por aniones [12]. Ahora bien, mientras que en la fluorita cada poliedro de coordinación  $\text{MX}_6$  comparte una arista con cada uno de los 12 grupos  $\text{MX}_6$  vecinos, en la estructura C- $\text{R}_2\text{O}_3$  cada poliedro de coordinación octaédrico comparte 6 aristas [13].

Las estructuras tipo H, hexagonal, y tipo X, cúbica, han podido ser estudiadas únicamente a baja temperatura, aunque a diferencia de las otras estructuras tipo, no hay un estudio detallado de ellas, pero sí se conocen los grupos espaciales en los que cristalizan, que son  $P6_3/mmc$  y  $Im\bar{3}m$ , para las estructuras H- $\text{R}_2\text{O}_3$  y X- $\text{R}_2\text{O}_3$  [14], respectivamente.

El rango de existencia de cada una de las fases de los sesquióxidos de tierras raras, varía en función de las condiciones termodinámicas, tales como la presión y la temperatura. Bajo determinadas condiciones de temperatura, a presión atmosférica, pueden obtenerse las diferentes formas polimorfas de  $R_2O_3$  [15]. Las regiones de estabilidad de las diferentes formas observadas, queda determinada por dos factores: el tamaño del catión y la temperatura.



**Figura I.3**

Coordinación de los cationes R en la estructura tipo C de  $R_2O_3$ :  
 a) coordinación 6, por falta de dos átomos en la diagonal de una cara del cubo b) coordinación 8, cuboctaédrica c) coordinación 6, por falta de dos átomos en la diagonal de una cara del cubo.

En la figura I.4 puede observarse que la línea límite entre las fases A y B es vertical, o casi vertical, entre el Sm y el Nd, lo que hace que la transformación de la fase A en la B y viceversa, sea virtualmente independiente de la temperatura, por este motivo no resulta

nada fácil estudiar dicha transformación. La transformación de la fase C en la A, no parece reversible, excepto a través de una forma hidratada que se deshidrata a continuación. La línea límite entre las fases B y C está, en cambio, bien definida. Así el  $Y_2O_3$  y los cinco sesquióxidos de las tierras raras más pesadas sólo existen en la forma cúbica a presión atmosférica. La transformación  $C \rightarrow B \rightarrow A$  ocurre con un incremento de la coordinación ( $6 \rightarrow \{6,7\} \rightarrow 7$ ), con una disminución de la simetría, y con un incremento de la densidad. Está claro pues, que la relación de radios para los diferentes tipos estructurales es un dato crítico. Finalmente, también en la figura I.4 se aprecia que solo por encima de 2000 °C existen los tipos estructurales llamados H y/o X [16].

La densidad de las distintas formas estructurales de estos óxidos son marcadamente diferentes. La estructura tipo A es más densa que la B, y más a su vez ésta que la C, por eso parece previsible que la temperatura de transformación de la fase C en la B, y de ésta en la A pueda reducirse aplicando presiones elevadas [17].

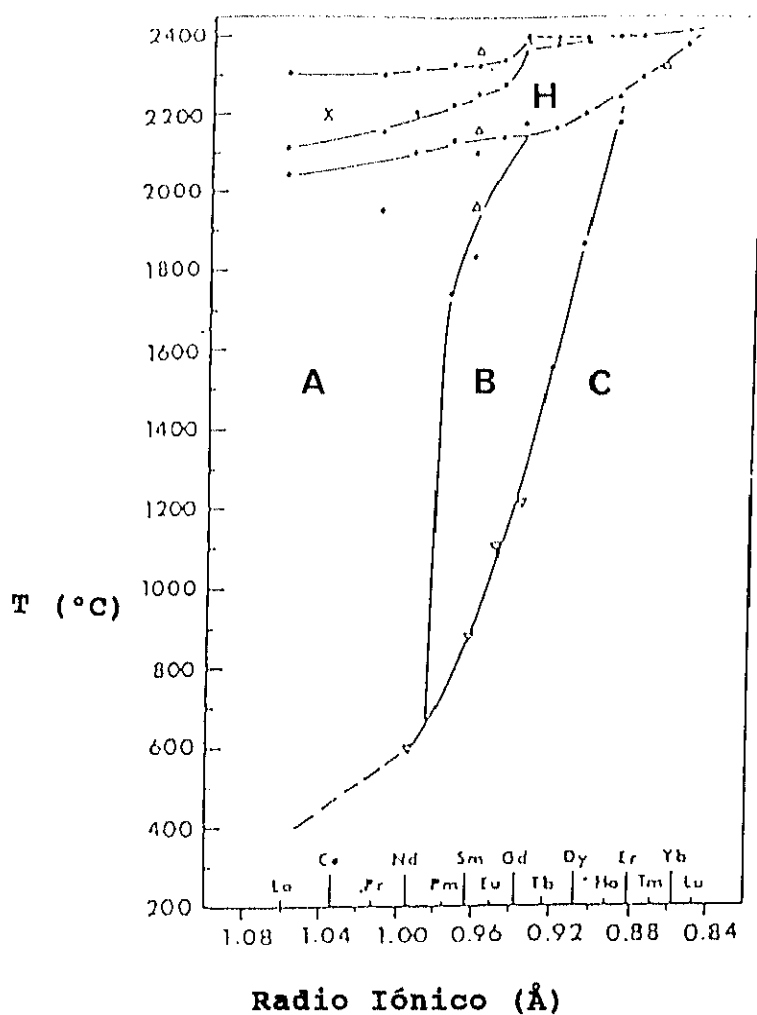
En la figura I.5 se muestra como el aumento de la presión altera la localización de la línea límite del equilibrio de las fases B y C, de forma que las altas presiones y temperaturas contribuyen a la estabilidad de la fase monoclínica, B, en relación con la cúbica, C.

Se han hecho estudios de diagramas de fases de los óxidos de tierras raras, entre las que cabe destacar por su dificultad, los realizados para el óxido de praseodimio [18], que corresponde a la fórmula general  $Pr_2O_{2n-2}$ , en función de la presión y la temperatura. También es interesante destacar el realizado para el óxido de terbio [19].

Del sistema Se-O se conocen fundamentalmente tres fases sólidas:  $SeO_2$ ,  $Se_2O_5$  y  $SeO_3$ .

El  $SeO_2$  se encuentra en la naturaleza en forma de un mineral llamado selenolita y puede prepararse a partir del elemento por la acción de agentes oxidantes muy enérgicos [20]. En estado sólido fue primeramente estudiado por McCullough en 1937 [21], determinándose que pertenece al sistema tetragonal con un grupo espacial  $P4_2/mbc$  ( $n^\circ$  135). Muy recientemente, otros autores [22] han estudiado este mismo óxido a diferentes temperaturas. En todos los casos, el selenio se halla unido a 3 oxígenos formando una pirámide trigonal, en la que ocupa uno de sus vértices. Ahora bien, si consideramos el par electrónico no compartido del Se(IV), su poliedro de coordinación debe describirse más propiamente, como un tetraedro  $[SeO_3E]$ , en el que el par libre E ocupa el cuarto vértice.

Globalmente, la estructura del  $\text{SeO}_2$  sólido puede describirse como constituida por cadenas infinitas de átomos de selenio, unidos a través de oxígenos puente con otros dos selenios; cada átomo de selenio, además, está unido a un oxígeno no compartido (Figura I.6).



**Figura I.4**

Diferentes fases polimorfas de los sesquióxidos de tierras raras, en función de la temperatura y los radios iónicos.

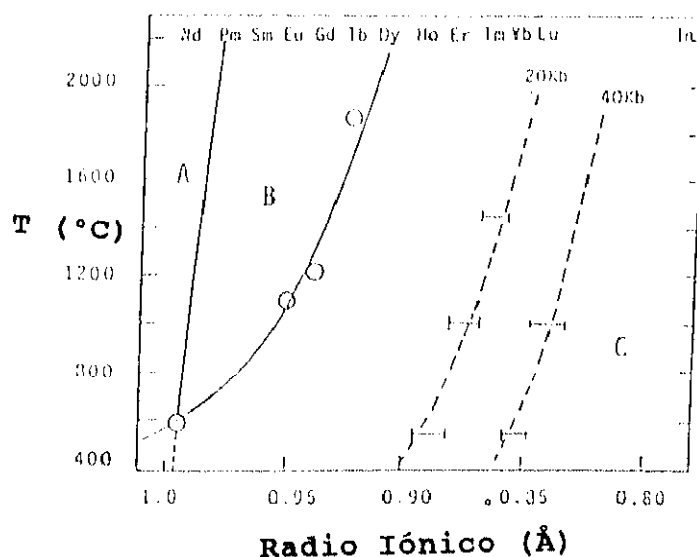


Figura 1.5

Efectos de la presión en el equilibrio de fases de los sesquióxidos de tierras raras.

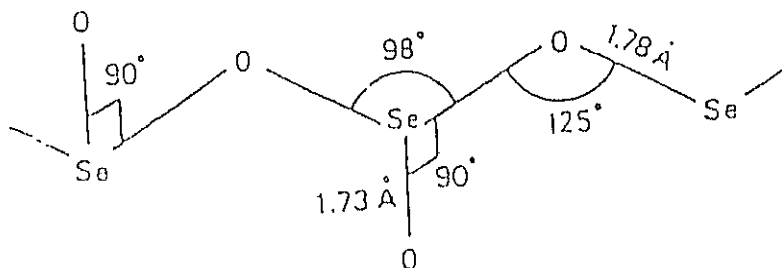


Figura 1.6

Estructura del  $\text{SeO}_2$  sólido.

Por otra parte, se han determinado sus características espectroscópicas [23,24] y termodinámicas [25]. Mediante el estudio de los espectros de vibración, rotación y electrónicos de este compuesto, se ha podido establecer su naturaleza así como muchas de sus propiedades físico-químicas [26-30], entre ellas hay que destacar sus propiedades catalíticas en procesos de Friedel-Crafts y su acción oxidante.

El  $\text{SeO}_3$  puede obtenerse por la acción de oxidantes energéticos sobre oxocompuestos de

Se(IV). Los espectros infrarrojo y Raman de las dos variedades cristalinas en que se presenta sugieren una estructura tetraédrica,  $(\text{SeO}_3)_4$ , que se conserva al pasar a las fases líquidas y vapor [30,31]. En estado sólido es un semiconductor tipo n, cuya conductividad se incrementa por adición de plata [32]. El análisis térmico del trióxido de selenio [33] muestra cuatro efectos diferentes entre 20 y 240 °C, correspondientes a su descomposición, dando lugar sucesivamente, a  $\text{Se}_2\text{O}_5$  y a  $\text{SeO}_2$ , con eliminación de oxígeno.

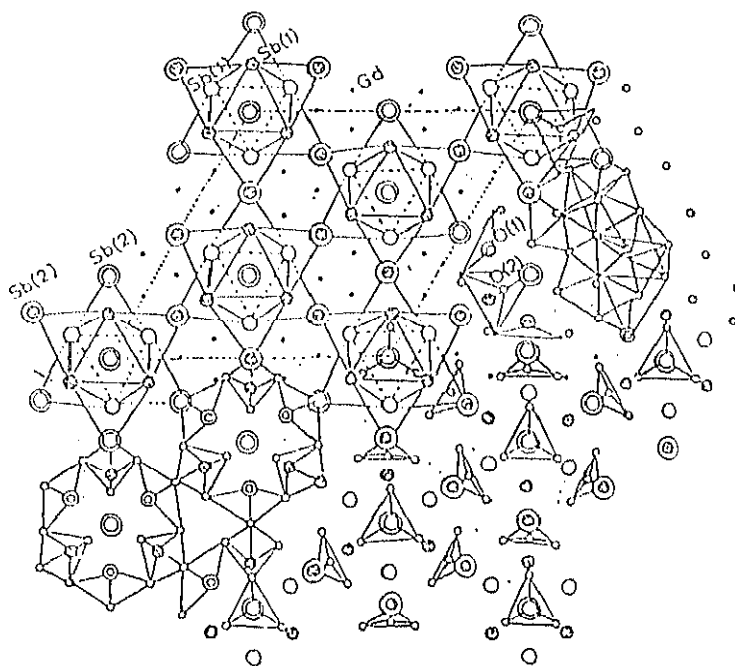
El pentóxido de diselenio,  $\text{Se}_2\text{O}_5$ , puede obtenerse calentando durante varios días en un tubo cerrado, a 120 °C, una mezcla de dióxido y trióxido de selenio [34]. Es un producto estable a temperatura ambiente, en ausencia de humedad, y descompone a una temperatura de 224 °C. Es soluble en agua dando lugar a  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ .

Por otra parte, es conocida la existencia de sistemas mixtos R-M-O, donde M es un elemento p en un estado de oxidación tal que posee un par de electrones no compartido, como por ejemplo el Sb(III) y el Te(IV), que confieren a estos compuestos unas características estructurales y propiedades particulares [35-39].

Del sistema R-Sb(III)-O, se describe en la bibliografía la existencia de materiales con composición  $\text{R}_4\text{Sb}_{2x}\text{O}_{6+3x}$  donde  $x = 3.0-3.8$  [40],  $\text{RSbO}_3$  [41,42] y sobre todo  $\text{R}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$  [42,43], donde R puede ser en todos los casos, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Todos ellos, y particularmente los de composición  $\text{R}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ , se obtuvieron a vacío, mediante reacción en estado sólido a partir de los reactivos adecuados en cada caso.

Únicamente es conocida la estructura  $\text{R}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ , que fue determinada por Kurbanov y colaboradores [44] y posteriormente refinada por Marcano y colaboradores [45]. Este compuesto cristaliza en el sistema cúbico, grupo espacial  $I43m$  (nº 217) con  $Z=4$ , su estructura se describe globalmente como un empaquetamiento de cationes, con los aniones óxido ocupando los huecos correspondientes. En particular, cada ión  $\text{R}^{3+}$  está coordinado a átomos de oxígeno a dos distancias diferentes, cuatro cortas y cuatro largas, formando cubos deformados  $\text{RO}_8$ . A su vez, existen dos tipos diferentes de Sb en la red, el primero se coordina con 4 átomos de oxígeno, dos a distancias cortas y otros dos a más larga, formando una pirámide de base cuadrada  $\Psi$ , mientras que el segundo antimonio lo hace con tres oxígenos a distancias del orden de 2 Å, dando lugar a una pirámide trigonal

$\Psi$  (Figura I.7). La estructura  $R_3Sb_5O_{12}$  puede considerarse como derivada de la del apatito, y también puede relacionarse con la estructura tipo C de los sesquióxidos de las tierras raras, anteriormente comentada.



**Figura I.7**

Estructura del compuesto  $Gd_2Sb_5O_{12}$  proyectada según el plano  $ab$ .

La estabilidad térmica de estos óxidos al aire es grande, descomponiéndose a temperaturas que oscilan entre 1096 °C y 1104 °C. Al calentar, se elimina totalmente y en una sola etapa, el antimonio en forma de óxido de antimonio, quedando como residuo el sesquióxido del lantánido correspondiente.

Estos compuestos presentan propiedades ópticas, magnéticas [47] y fenómenos de luminiscencia [46], de marcada importancia.

Por lo que se refiere al sistema  $R-Te(IV)-O$ , se ha descrito en la bibliografía la preparación y caracterización de varios compuestos tales como  $CeTe_2O_6$  [48],  $R_2Te_3O_9$  [49],  $R_2Te_4O_{11}$  [49-51] y  $Dy_4Te_3O_{11}$  [49]. Todos estos compuestos se prepararon mediante reacciones al aire y se caracterizaron por diferentes técnicas físico-químicas, como por ejemplo, análisis térmico, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, etc.



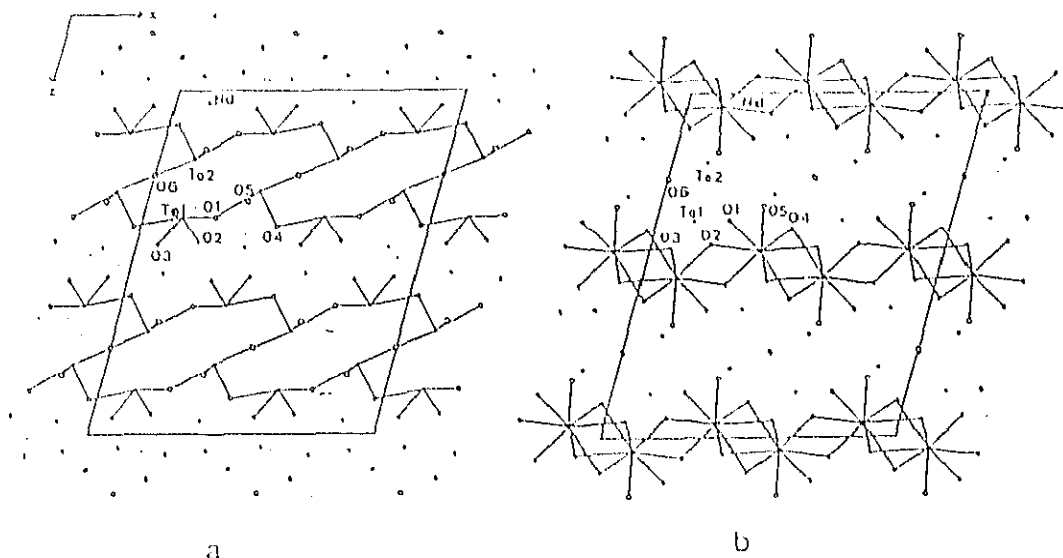
El óxido  $\text{CeTe}_2\text{O}_6$  que se preparó únicamente en forma de polvo microcristalino, presenta una simetría cúbica, con grupo espacial  $\text{Pa}\bar{3}$  (nº 205), relacionada con la fluorita.

Por lo que se refiere a los compuestos  $\text{Dy}_4\text{Te}_3\text{O}_{11}$  y  $\text{R}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ , análogamente al caso anterior, sólo pudieron ser preparados en forma de polvo microcristalino, siendo su caracterización estructural muy escasa. El único dato interesante que se conoce de estas fases es el polimorfismo manifestado por los compuestos  $\text{R}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ , los cuales cristalizan en tres formas estructurales diferentes, dependiendo de la tierra rara de que se trate: la primera para  $\text{R} = \text{La}$  y  $\text{Nd}$ ; la segunda para  $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$  e  $\text{Y}$ ; y, finalmente, la tercera en el caso de  $\text{R} = \text{Tm}, \text{Yb}$  y  $\text{Lu}$ .

A diferencia de los compuestos anteriores, los óxidos  $\text{R}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  son isoestructurales, independientemente de la tierra rara de que se trate, y se pudieron caracterizar mucho mejor, al haber crecido un cristal de  $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  que permitió su estudio estructural completo [51].

Estos óxidos presentan simetría monoclinica, cristalizando en el grupo espacial  $\text{C2/c}$  (nº 15). Cada átomo de  $\text{R}$  se encuentra coordinado a ocho oxígenos, dando lugar a antiprismas de base cuadrada, ligeramente deformados, los cuales se unen entre sí compartiendo aristas, para dar lugar a capas infinitas de composición  $(\text{Nd}_2\text{O}_{10})_n$  paralelas al plano  $ab$ . Por otra parte, los dos tipos de átomos de telurio existentes en la red, se hallan unidos a cuatro oxígenos, formando una bipirámide trigonal, en la que uno de sus vértices está ocupado por el par libre del  $\text{Te(IV)}$ ; estos forman a su vez dobles capas infinitas  $\text{Te-O}$ , de composición  $(\text{Te}_8\text{O}_{20})_n$ , también paralelas al plano  $ab$  (Figura I.8).

La estructura se describe globalmente teniendo en cuenta que las agrupaciones  $(\text{Te}_8\text{O}_{20})_n$  y  $(\text{Nd}_2\text{O}_{10})_n$ , mencionadas anteriormente, se unen a través de oxígenos comunes, dando lugar a una red tridimensional. Además y de forma alternativa, esta estructura puede ser descrita como un empaquetamiento hexagonal compacto formado por oxígenos, pares libres asociados al  $\text{Te(IV)}$  y neodimios, en el que los teluros ocupan determinados huecos de bipirámide trigonal.

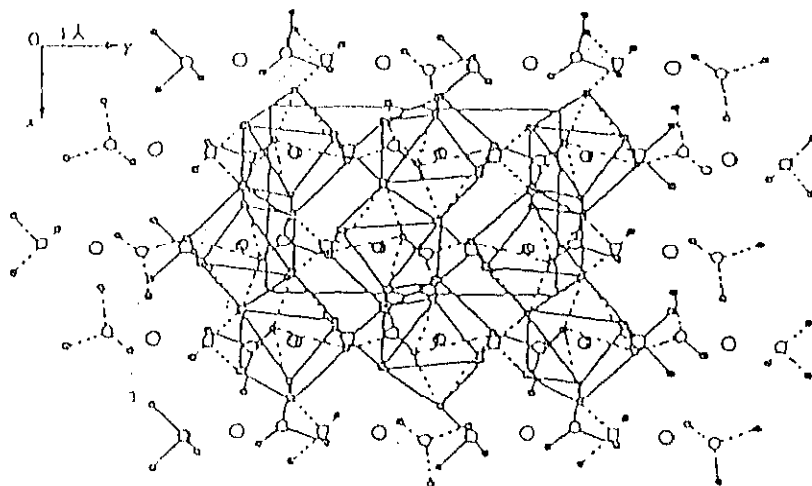


**Figura I.8**

Proyección de la celdilla unidad de  $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  a) con enlaces Te-O b) con enlaces Nd-O.

Un catión similar al Sb(III) o Te(IV), en cuanto a su comportamiento químico y estructural, es el Se(IV), puesto que al igual que ellos posee un par electrónico no compartido. No obstante, y a pesar de estas similitudes, no se conoce prácticamente ninguna fase anhidra del sistema R-Se(IV)-O, si exceptuamos las preparadas en 1911 por Espil [52], no bien caracterizadas a causa de las pocas técnicas de las que se disponía en la época, la estudiada por Trombe [53] con composición  $\text{Eu}_2\text{Se}_5\text{O}_{13}$ , el óxido de  $\text{CeSe}_2\text{O}_6$  [54], con el cerio en estado de oxidación IV y cuya estructura ha sido resuelta por difracción de rayos X, por el método del cristal único, y los dioxoselenitos  $\text{R}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$ , descritos como productos intermedios en la descomposición térmica de seleniats hidratados e hidrogenoselenitos [55-58].

El compuesto  $\text{CeSe}_2\text{O}_6$  presenta simetría monoclinica, grupo espacial  $\text{P2}_1/\text{m}$  (nº 11). Cada átomo de cerio se halla coordinado a ocho oxígenos, dando lugar a un antiprisma de base cuadrada. Por su parte, los selenios presentan el entorno de coordinación clásico a tres oxígenos, formando un tetraedro en el que uno de los vértices está ocupado por el par libre asociado al mismo. En conjunto, la estructura puede describirse como el resultado de la unión de cadenas infinitas independientes  $(\text{CeO}_6)_n$ , unidas a través de iones  $\text{Se}^{4+}$  que aseguran la cohesión de la red (Figura I.9).



**Figura I.9**

Proyección de la estructura de  $\text{CeSe}_2\text{O}_6$  según el plano (001).

Sin embargo, sí se conocen fases hidratadas de selenio en estado de oxidación cuatro con tierras raras [15]. Dentro de este grupo hay que mencionar las fases de composición  $\text{R}_2(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con valores de  $n$  comprendidos entre 3 y 7 [59,60].

De la misma forma, existen un gran número de selenitos que contienen, además de una tierra rara, hidrógeno [61,62] y/o un elemento alcalino [63-67]. Por último, se puede destacar un compuesto recientemente descrito  $\text{ErSe}_{1.5}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , [68], el cual presenta un estado de valencia mixto en el selenio (IV y VI) y se halla, como los anteriores, hidratado.

Todos estos materiales se han preparado por vía húmeda, en forma de polvo microcristalino y sólo en algunos casos excepcionales, en forma de cristal único.

El objetivo del trabajo presentado en esta Memoria es rellenar la laguna existente en el conocimiento del sistema  $\text{R-Se(IV)-O}$ , preparando nuevos compuestos y, en particular, fases anhidras, que por los antecedentes mencionados anteriormente, puedan presentar propiedades físico-químicas y características estructurales dignas de estudio.

## II. EXPERIMENTAL

## **II.1. Análisis químico.**

El análisis cuantitativo de todos los elementos de tierras raras y selenio, se ha llevado a cabo mediante espectroscopía de emisión por plasma I.C.P. (Inductively Couple Plasma) en un equipo Perkin Elmer Plasma 40, empleando la línea de emisión más adecuada para cada uno de los elementos: Se-196.09 nm, Y-371.030 nm, La-379.478 nm, Pr-390.844 nm, Nd-401.225 nm, Sm-359.260 nm, Eu-381.967 nm, Gd-342.247 nm, Tb-350.917 nm, Dy-353.170 nm, Ho-345.600 nm, Er-337.271 nm, Tm-313.126 nm, Yb-328.937 nm, Lu-261.542 nm.

El análisis de hidrógeno se ha realizado empleando un analizador elemental CHN 2400 Perkin Elmer.

## **II.2. Análisis térmico.**

El estudio del comportamiento térmico de los compuestos presentados en esta Memoria, se ha realizado mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico, utilizando un equipo de la casa Stanton Redcroft, modelo STA-781, en crisoles de platino y con alúmina calcinada como sustancia de referencia.

La velocidad de calentamiento ha sido de 5, 10, ó 20 °C.min<sup>-1</sup>, tanto cuando se ha hecho en aire estático como en atmósfera controlada de nitrógeno, siendo la velocidad de flujo del gas, en este último caso, de 50 ml.min<sup>-1</sup>. La masa analizada ha sido de alrededor de 10 mg, realizándose los análisis en un intervalo de temperatura entre 25 y 1200 °C.

Los residuos obtenidos en las descomposiciones se caracterizaron mediante difracción de rayos X, siguiendo el método explicado en el apartado II.3.a.

## **II.3. Difracción de rayos X.**

### **II.3.a. Método del polvo.**

La caracterización de las muestras obtenidas, se realizó mediante la técnica de Debye-Scherrer, en un equipo Siemens Kristalloflex 810, y generador D-501, provisto de un monocromador de grafito. La radiación utilizada ha sido K<sub>α</sub> de cobre, cuya longitud de onda

es 1.5418 Å. Las condiciones de trabajo fueron: la tensión de trabajo y la corriente del filamento del generador de 40 Kv y 32 mA, respectivamente. Los diagramas de difracción fueron registrados entre 4 y 100 ° 2 $\theta$  con incrementos de 0.05 ° 2 $\theta$  y un tiempo de conteo de 4 segundos en cada paso.

Para el análisis de los difractogramas experimentales, se ha empleado un ordenador Olivetti M290S, tipo PC con una tarjeta gráfica de alta resolución (VGA, 640 x 480). El programa utilizado [69] permite la toma de datos a partir del difractómetro y su posterior tratamiento (medidas de áreas, determinación de ángulos 2 $\theta$ , representación gráfica, etc).

A partir de los diagramas de difracción obtenidos, se realizó la asignación de índices de Miller, utilizando para ello el programa de indexación automático TREOR-4 [70]. Posteriormente se refinaron los parámetros de celdilla mediante el método de mínimos cuadrados con la ayuda del programa CELREF, o mediante un método de análisis de perfiles con el programa FULLPROF [71], que no requiere el conocimiento previo de la estructura.

### **11.3.b. Método del cristal único.**

Las medidas de intensidades de difracción de las fases sintetizadas en forma de cristal único, se han llevado a efecto mediante un difractómetro automático de cuatro círculos CAD4 Enraf-Nonius. Se utilizó radiación K $\alpha$  de molibdeno, transformada en monocromática por reflexiones sobre un monocristal de grafito debidamente orientado ( $\lambda = 0.71073$  Å). La detección se efectuó mediante un contador de centelleo. Cada reflexión hkl se localizó en relación con los ángulos  $\omega$ , 2 $\theta$ ,  $\varphi$  y  $\chi$ , determinados de forma precisa mediante un programa de centrado automático.

La recogida de datos se efectuó a temperatura ambiente.

Se realizó una búsqueda automática de 25 reflexiones intensas que permitieron calcular una matriz de orientación. La simetría del cristal y los parámetros de celdilla, fueron posteriormente refinados, mediante mínimos cuadrados, a partir de las posiciones angulares de 25 reflexiones elegidas del conjunto del espacio recíproco, con ángulos de Bragg lo más elevados posibles.

Con objeto de controlar tanto la estabilidad como la correcta orientación del cristal, a lo largo de toda la medida, se eligieron algunas reflexiones intensas para su control.

Se realizaron las correcciones de los factores de Lorentz y polarización y, en razón a la morfología irregular del cristal, también se aplicaron correcciones de absorción empírica [72]. Los factores de scattering para átomos neutros y los factores de dispersión anómala, para cada uno de los átomos se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía [73].

La estructura se resolvió por el método del "átomo pesado". En efecto, la posición de los átomos más pesados (R y Se) se determinó por deconvolución de la función de Patterson, refinándose sus coordenadas por mínimos cuadrados. Los factores de estructura así calculados se introdujeron en un desarrollo en serie de Fourier (o Fourier diferencias), obteniéndose un mapa tridimensional de densidad electrónica (o densidad electrónica residual) que permite calcular las posiciones de los restantes átomos, excepto de los átomos de hidrógeno, cuya presencia sí se pudo detectar por series de Fourier diferencias, pero cuyas posiciones se fijaron, atendiendo a cálculos geométricos.

El proceso de refinamiento de las estructuras se efectuó utilizando matriz completa, mediante un método de mínimos cuadrados, en el que la cantidad a minimizar es:

$$\sum w |k| |F_o| - |F_c| |^2$$

el proceso se repitió hasta la convergencia de los resultados, traducida en unos valores mínimos de los factores de acuerdo, R y  $R_w$ , cuyas expresiones son:

$$R = \sum | |F_o| - |F_c| | / |F_o|$$

$$R_w = [ \sum w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum F_o^2 ]^{1/2}$$

Todos los cálculos se realizaron con los programas SHELX [74] o CRYSTAL [75] y los dibujos con ORTEP [76], ejecutándose en un superminicomputador VFX/80 ALLIANT.

Las medidas se efectuaron en el Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales-Laboratoire d'Optique Electronique, C.N.R.S., en Toulouse, Francia.

#### II.4. Medidas de densidad.

Las medidas de densidad se han llevado a cabo por el método picnométrico de sólidos. El

tipo de picnómetro que se ha usado en este caso, es un pequeño matraz con tapón esmerilado, que se prolonga en un tubo capilar delgado, utilizando tetracloruro de carbono como líquido no disolvente, cuya densidad es de  $1.592 \text{ g.cm}^{-3}$ .

El método operativo consiste en la realización de cuatro pesadas consecutivas de:

$p'$  = picnómetro + tetracloruro.

$p''$  = picnómetro + tetracloruro + sustancia.

$p$  = picnómetro + sustancia - picnómetro seco.

de manera que la densidad del producto a medir se determina según la ecuación:

$$D = p \cdot d / p + p' - p''$$

Siendo "d", la densidad del tetracloruro.

## II.5. Espectroscopía infrarroja.

Los espectros de absorción IR se han registrado en un espectrómetro de transformada de Fourier Nicolet 20 SXC de doble haz. Este sistema puede registrar los espectros acumulados, disminuir la relación señal/ruido, obtener espectros diferencia, etc., mediante el programa correspondiente.

Los espectros se pueden obtener en pastillas de KBr, (zona de infrarrojo medio) o bien dispersados en una matriz de polietileno (infrarrojo lejano).

## II.6. Medidas magnéticas.

Las medidas magnéticas se han realizado en un aparato que consta de un electroimán Drusch, conectado a una fuente de alimentación que posee las piezas polares talladas convenientemente para que el campo sea constante en una zona determinada del plano horizontal. Entre ambas piezas está situado un criostato Oxford Instruments CF 1200 que permite la realización de medidas de susceptibilidades magnéticas a temperaturas comprendidas entre  $-268.6$  y  $228$  °C. Dicho criostato está conectado a una unidad de control Oxford Instruments 3120. Las medidas a temperaturas inferiores a  $27$  °C se llevaron a cabo haciendo pasar una corriente de nitrógeno líquido a través del criostato,



hasta temperaturas próximas a la de ebullición. El flujo de nitrógeno se controla mediante una consola VTC-30 Oxford Instruments y el arrastre se lleva a cabo mediante una bomba rotatoria.

Para cada temperatura se realizaron diez medidas a campo creciente, entre 4.1 y 10 KGauss, para diferentes temperaturas comprendidas entre -253 y -73 °C.

El patrón utilizado ha sido  $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$  que tiene una susceptibilidad gramo a 20 °C de  $16.44 \cdot 10^{-6}$  u.e.m cgs, y una variación de esta susceptibilidad con la temperatura de  $0.05 \cdot 10^{-6}$  u.e.m cgs  $\text{K}^{-1}$  [77].

## **II.7. Difracción de electrones.**

Para estudiar las muestras por microscopía electrónica, éstas se pulverizaron finamente en un mortero de ágata, dispersándose el polvo en agua mediante un aparato de ultrasonido. Los fragmentos se depositaron en una rejilla de cobre recubierta con una película de polivinil-formal sobre la cual se depositó una película de carbón como soporte.

El aparato utilizado ha sido un microscopio electrónico Jeol 2000 FX a 200 kV de aceleración.

### **III. PREPARACION DE LAS MUESTRAS**

### III.1. Tratamientos a vacío.

#### III.1.a. Obtención de fases $R_2Se_4O_{11}$ y $R_4Se_7O_{20}$ .

La mayoría de los compuestos presentados en esta Memoria, y en particular los presentados en este apartado, se han obtenido mediante reacciones en estado sólido, a vacío, a partir de dióxido de selenio y los sesquióxidos de las tierras raras ( Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu), excepto en el caso de los compuestos de terbio, para los cuales se utilizó  $Tb_4O_7$ . Todos los reactivos que se utilizaron fueron de pureza analítica.

Se pesaron las cantidades estequiométricas necesarias de reactivos para obtener dos gramos de producto, que se mezclaron y homogeneizaron en un mortero de ágata, introduciéndose posteriormente en ampollas de pirex, en las cuales se hizo vacío, cerrándose por último la ampolla. En consecuencia, las reacciones se efectuaron en vacío estático. La razón por la cual es necesario trabajar en un medio estanco es para evitar la volatilización parcial o total de  $SeO_2$ , debido a su alta presión de vapor. De la misma forma, es necesario la ausencia de oxígeno para evitar un cambio en el estado de oxidación de algunos elementos de las tierras raras que se han utilizado, por ejemplo el Tb o el Pr.

El vacío de  $10^{-3}$  mm de Hg necesario para efectuar las reacciones en ausencia de aire, fue obtenido en una instalación Afora, formada por una bomba rotatoria y un equipo móvil compuesto de: 2 trampas de condensación, difusora de mercurio, y una placa calefactora.

Las reacciones tuvieron lugar en un horno Quastar, provisto de un termopar de Pt-Pt/Rh para medir la temperatura, y de un sistema automático de control de temperaturas.

Se prepararon diferentes series de muestras, con las relaciones molares que podemos ver en las tablas III.1. y III.2, sometiéndose a las temperaturas que figuran en las mismas, en general durante 36 horas, aunque en algunos casos se aumentó (48 horas) o disminuyó (24 horas) el tiempo de reacción, con objeto de estudiar la influencia que ello tenía en los productos obtenidos, sin apreciarse en ningún caso variaciones dignas de mención. Las reacciones se finalizaron mediante congelación del equilibrio, por inmersión de la ampolla en nitrógeno líquido.

Tabla III.1

Tratamiento térmico de  $R_2O_3$  y  $SeO_2$  ( $R = Y, La, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ).

R:Se	T (°C)	Fases aisladas
2:1	415	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
1:1	350	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3, SeO_2$
	380	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3, SeO_2$
	390	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	400	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	410	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	420	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
4:5	450	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
2:3	415	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	350	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	380	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	390	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	400	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
1:2	410	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	415	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	420	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	350	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	380	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	390	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	400	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
2:5	410	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	415	$R_2Se_4O_{11}$
	420	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
	450	$R_2Se_4O_{11}, R_2O_3$
1:3	350	$R_2Se_4O_{11}, SeO_2t$
	380	$R_2Se_4O_{11}, SeO_2t$
	390	$R_2Se_4O_{11}, SeO_2t$
	400	$R_2Se_4O_{11}, SeO_2t$
	415	$R_2Se_4O_{11}, SeO_2t$
	415	$R_2Se_4O_{11}, SeO_2t$

t= trazas

Cuando se hace reaccionar el dióxido de selenio con los sesquióxidos de Y, La, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb o Lu (Tabla III.1) se obtiene una mezcla de los reactivos de partida con una fase desconocida, en mayor o menor proporción dependiendo de las tres variables anteriormente mencionadas: composición, temperatura y tiempo.

Tabla III.2

Tratamiento térmico durante 36 h de  $R_2O_3$  o  $Tb_4O_7$  y  $SeO_2$ , ( $R = Pr, Nd, Sm$  y  $Eu$ ).

R:Se	T (°C)	Fases aisladas
1:1	415	$R_4Se_7O_{20}$ , $R_2O_3$
2:3	415	$R_4Se_7O_{20}$ , $R_2O_3$
4:7	415	$R_4Se_7O_{20}$
1:2	415	$R_4Se_7O_{20}$ , $SeO_2$
2:5	150	$R_4Se_7O_{20}$ , $SeO_2$
	415	$R_4Se_7O_{20}$ , $SeO_2$
1:3	415	$R_4Se_7O_{20}$ , $SeO_2$
2:7	415	$R_4Se_7O_{20}$ , $SeO_2$

Las condiciones de reacción óptimas para obtener, en forma de fase única, el nuevo compuesto anteriormente mencionado fueron: relación molar  $R:Se = 1:2$ , a  $415^\circ C$ , y 36 horas, y cuya composición resultó ser  $R_2Se_4O_{11}$ , para  $R = Y, La, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  y  $Lu$ .

Análogamente a lo expuesto anteriormente, cuando se efectúan reacciones entre  $SeO_2$  y los sesquióxidos de  $Pr, Nd, Sm$ , y  $Eu$  o  $Tb_4O_7$ , se observa que en función de las diferentes relaciones molares, trabajando a temperaturas y tiempos variables, obtenemos, en la mayoría de los casos, una mezcla de fases (Tabla III.2) compuesta por los reactivos de partida y otra nueva, diferente a  $R_2Se_4O_{11}$ .

Nuevamente hemos encontrado que las condiciones mejores de reacción son de  $415^\circ C$  y 36 horas, con una relación molar  $R:Se = 4:7$ , lográndose aislar la fase única, cuya composición resulta ser  $R_4Se_7O_{20}$ , donde  $R = Pr, Nd, Sm, Eu$  y  $Tb$ .

En resumen, el hecho más importante de este tipo de reacciones ha sido la obtención de nuevos óxidos anhidros de selenio y tierras raras, con dos estequiometrías diferentes,  $R_2Se_4O_{11}$  y  $R_4Se_7O_{20}$ , con un total de 9 compuestos pertenecientes a la primera estequiometría, para los elementos  $Y, La, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  y  $Lu$ , y de 5 compuestos a la segunda estequiometría, para  $Pr, Nd, Sm, Eu$  y  $Tb$ .

Los productos obtenidos en forma de polvo policristalino, coloreado, se homogeneizaron

en un mortero de ágata, y se caracterizaron aplicando las técnicas, que se indican en esta Memoria.

### **III.1.b. Obtención de vidrios.**

Se prepararon diferentes muestras, con distintas relaciones molares de los sesquióxidos de las tierras raras o de  $Tb_4O_7$  y dióxido de selenio, siguiendo un procedimiento de reacción análogo al descrito en el apartado anterior, pero con la diferencia que la cantidad de  $SeO_2$  utilizada en la reacción es muy superior, o lo que es lo mismo, la relación R:Se muy inferior, del orden de R:Se = 1:5 o 1:6. Los materiales obtenidos no presentan un aspecto pulverulento sino de vidrios transparentes, ligeramente coloreados en función de la tierra rara empleada. El estudio por difracción de rayos X de estos compuestos mostró diagramas característicos de materiales amorfos.

La importancia de estos materiales radica en su posterior utilización como precursores para la obtención de cristales, tal y como se va a describir en el apartado siguiente.

### **III.2. Reacciones pseudo-hidrotermales.**

El método de crecimiento de cristales que se ha utilizado está fundamentado en la cristalización a partir de soluciones acuosas sobresaturadas, a presión superior a la atmosférica. Consiste en la utilización conjunta de presión y temperatura en un medio líquido.

Se ha utilizado una bomba de digestión ácida Parr, que puede ser empleada en un intervalo de temperatura entre 0-150 °C y alrededor de 9 atm de presión interna, con una capacidad de 25 ml, cuyo exterior es de acero inoxidable y en cuyo interior se halla situado un vaso de teflón.

Con este sistema podemos lograr disoluciones acuosas a temperaturas superiores a 100°C, teóricamente hasta la temperatura crítica del agua (374°C), a partir de la cual, cualquiera que sea la presión aplicada, el agua permanecerá en estado gaseoso. Es por ello que en condiciones hidrotermales o pseudo-hidrotermales es necesario utilizar sistemas de trabajo especiales.

El material amorfo, obtenido como se ha descrito en el apartado anterior, se utiliza como precursor para el crecimiento de cristales, mediante un proceso pseudo-hidrotermal. Para ello se introdujeron 0.5 g de este material junto con 12 ml de agua, en el vaso de teflón que se coloca en la bomba descrita anteriormente. El conjunto se calienta en una estufa Heraeus, a una temperatura de 110 °C, durante 7 días. Finalmente, el sistema se enfría a una velocidad de 10 °C.min<sup>-1</sup> hasta temperatura ambiente.

De esta manera se lograron obtener monocristales, de tamaño adecuado para su estudio estructural por difracción de rayos X, de composiciones: Nd(HSeO<sub>3</sub>)(SeO<sub>3</sub>).2H<sub>2</sub>O y Pr<sub>2</sub>(HSeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, partiendo de vidrios de composiciones nominales, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10 SeO<sub>2</sub> y Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 12 SeO<sub>2</sub>, respectivamente.

### III.3. Tratamientos al aire.

#### III.3.a. Síntesis directa.

Se han realizado síntesis directas al aire, para la preparación de los diferentes óxidos mixtos que se presentan en esta Memoria, realizándose los tratamientos a diferentes temperaturas, en un intervalo comprendido entre 340 y 420 °C, desde 24 hasta 40 horas, a partir de mezclas homogéneas de SeO<sub>2</sub> y sesquióxidos de las tierras raras o Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, en unas relaciones molares R:Se = 1:1; 2:3, 1:2, 2:5 y 1:3, dispuestos en crisoles de circonita o porcelana.

Del estudio de las fases obtenidas, se deduce que la reacción ha sido mínima, obteniéndose en todos los casos los reactivos de partida y solamente trazas de las fases que en un principio se deseaba obtener. Si se continúa el tratamiento, se observa una desaparición del medio de reacción, prácticamente total, del dióxido de selenio, sin un aumento en el contenido de las fases en cuestión. Estos resultados eran previsibles debido a la ya comentada elevada presión de vapor del SeO<sub>2</sub> que hace que al calentarlo al aire, por encima de los 200 °C, sublime.

En consecuencia, las fases deseadas no se pueden obtener de forma directa al aire.

### III.3.b. Reacciones de descomposición.

El análisis térmico de las fases obtenidas, realizado según el método descrito en los apartados III.1.a y III.2, permite definir cual es la estabilidad térmica de estos compuestos, al aire o en atmósfera de nitrógeno, mediante la técnica descrita en el apartado II.2.

En el análisis termogravimétrico de los monocristales de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$  y  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , cuyo estudio se describe en el apartado IV de esta Memoria, se observa una pérdida progresiva de masa, correspondiente en un primer momento a agua, dando lugar a la obtención de dos nuevas fases anhidras que no pudieron ser obtenidas por síntesis directa, con composición  $\text{R}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ), cuyas temperaturas de obtención son  $400^\circ\text{C}$  para el praseodimio y  $255^\circ\text{C}$  para el neodimio.

Las fases de composición  $\text{R}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  y  $\text{R}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$ , cuya síntesis ha sido descrita en el apartado III.1.a de esta Memoria, igualmente descomponen al ser calentadas al aire, dando lugar a otros nuevos compuestos con estequiometrías  $\text{R}_2\text{Se}_3\text{O}_9$  y  $\text{R}_2\text{SeO}_6$  que, por esta razón, pueden ser aislados a partir de las mismas por tratamientos térmicos al aire durante 10 horas, a las temperaturas que se indican en la tabla III.3.

Resumiendo, mediante tratamientos térmicos al aire es posible obtener óxidos anhidros de selenio y tierras raras, procedentes de la descomposición de fases que únicamente han podido ser obtenidas por tratamientos directos a vacío.



Tabla III.3.

Temperaturas de obtención de las fases  $R_2Se_3O_9$  y  $R_2SeO_5$ .

	R	T (°C)
$R_2Se_3O_9$	Y	500
	La	500
	Pr	537
	Nd	560
	Sm	576
	Eu	530
	Gd	530
	Tb	570
	Dy	500
	Ho	500
	Er	500
	Tm	520
	Yb	545
	Lu	576
$R_2SeO_5$	Y	756
	La	814
	Pr	830
	Nd	780
	Sm	584
	Eu	780
	Gd	780
	Tb	750
	Dy	724
	Ho	750
	Er	750
	Tm	724
	Yb	724
	Lu	724

#### **IV. ESTUDIO DE LAS FASES**

#### IV.1. Fases hidrogenadas.

##### IV.1.a. $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Este compuesto se ha preparado mediante síntesis pseudo-hidrotermal, partiendo de un material precursor, tal y como se ha descrito en el apartado III.2 de la presente Memoria.

##### IV.1.a.i. Análisis químico.

La fórmula exacta de este compuesto se ha determinado por diversos métodos, uno de ellos ha sido la aplicación de la técnica de análisis químico ICP (apartado II.1), mediante la cual se determinó la relación estequiométrica de cada uno de los componentes que forman el compuesto, como se recoge en la tabla IV.1.

**Tabla IV.1**

Análisis químico de  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Elemento	Análisis %	
	Observado	Calculado
Nd	33.10	33.10
Se	36.00	36.30
H	1.02	0.90
O <sup>a</sup>	29.88	29.70

a= Calculado por diferencia

##### IV.1.a.ii. Análisis térmico.

La descomposición térmica de  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ocurre en seis etapas diferentes, comprendidas de 69 a 1162 °C que corresponden a las sucesivas pérdidas de masa, asignables a agua en dos etapas y luego, progresivamente,  $\text{SeO}_2$  en las cuatro etapas restantes, como puede verse en la figura IV.1.

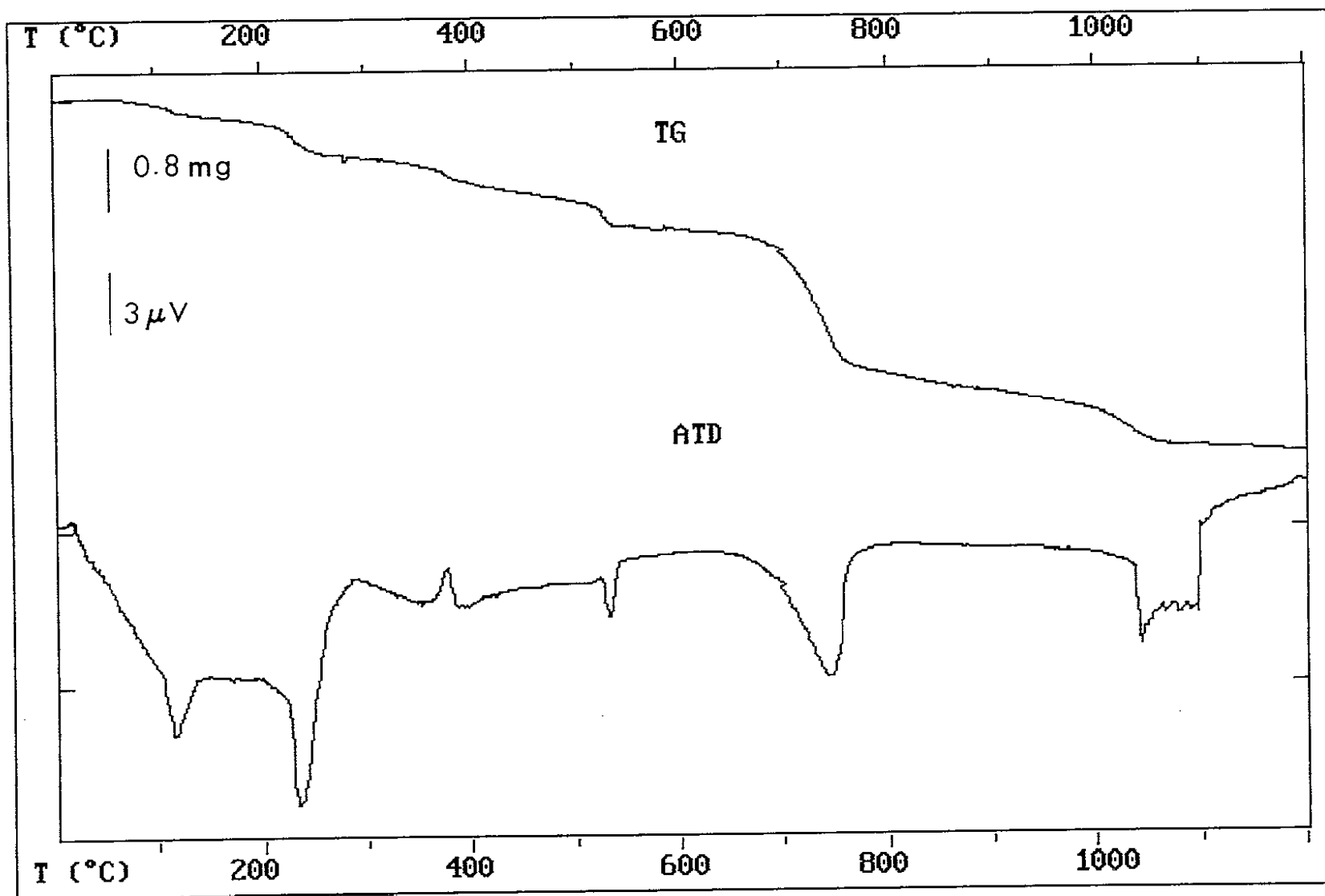


Figura IV.1

Curvas de análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD) del compuesto  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

El primer proceso está comprendido entre una temperatura de 69 y 136 °C, y se asigna a la pérdida de una primera molécula de H<sub>2</sub>O, obteniéndose el compuesto Nd<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>O<sub>11</sub>·4H<sub>2</sub>O, también hidratado. El siguiente proceso se atribuye a la eliminación de las moléculas de H<sub>2</sub>O restantes, obteniéndose el compuesto Nd<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, cuya caracterización se estudiará más adelante. Este proceso ocurre entre 147 °C y 272 °C.

El tercer escalón, comprendido entre 287 y 397 °C, corresponde la pérdida de una molécula de SeO<sub>2</sub>, obteniéndose un producto de composición Nd<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>O<sub>20</sub>, que ya se obtuvo de forma directa, en forma de polvo, como se ha descrito en el apartado III.1.a, y cuya *caracterización y estudio se verá en el apartado IV.2.e.*

En las siguientes dos etapas, comprendidas entre 533 y 689 °C, y entre 759 y 1012 °C, respectivamente, se produce una pérdida de masa correspondiente a medio mol de dióxido de selenio, en el primer caso y dos en el segundo, obteniéndose para el primero la fase de composición Nd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>O<sub>9</sub> y para el segundo Nd<sub>2</sub>SeO<sub>6</sub>, fases también obtenidas según el método descrito en el apartado III.3.b, y cuyo estudio y caracterización se encuentra descrito más adelante.

La última etapa se inicia a una temperatura de 1053 °C y está asociada a una pérdida de masa correspondiente a un mol de SeO<sub>2</sub>, obteniéndose un residuo que al analizarlo mediante difracción de rayos X, se observó que correspondía a sesquióxido de neodimio.

En la curva de ATD, representada en la figura IV.1, se observan cinco picos endotérmicos, asociados a las diferentes pérdidas de masa observadas en la curva termogravimétrica (TG), mientras que el tercer proceso, la transformación de Nd<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>O<sub>11</sub> en Nd<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>O<sub>20</sub>, está asociada a un pico exotérmico. Este hecho puede justificarse como un proceso simultáneo de eliminación de SeO<sub>2</sub> junto con una transformación de fase.

En función de los resultados obtenidos, se llega a la conclusión de que la pérdida sucesiva de SeO<sub>2</sub> en este compuesto da lugar a la aparición de diferentes fases, que se han podido estudiar y caracterizar. En la tabla IV.2 se resumen las diferentes etapas y las distintas temperaturas en las que transcurre la descomposición, así como las pérdidas de masa real y calculada de Nd(HSeO<sub>3</sub>)(SeO<sub>3</sub>)·2H<sub>2</sub>O.

Tabla IV.2

Diferentes etapas y temperaturas de la descomposición de  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Etapa	Producto de partida	Descomposición (°C)		Eliminación	Pérdida de masas (%)	
					Observada	Calculada
1	$2[\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	69	136	$1\text{H}_2\text{O}$	2.6	2.1
2	$\text{Nd}_2\text{Se}_4\text{O}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	147	272	$4\text{H}_2\text{O}$	6.7	8.5
3	$\text{Nd}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$	287	397	$\frac{1}{2}\text{SeO}_2$	5.6	7.1
4	$\frac{1}{2}(\text{Nd}_4\text{Se}_7\text{O}_{20})$	533	689	$\frac{1}{2}\text{SeO}_2$	8.7	7.6
5	$\text{Nd}_2\text{Se}_3\text{O}_9$	759	1012	$2\text{SeO}_2$	30.6	33.1
6	$\text{Nd}_2\text{SeO}_5$	1053	1162	$\text{SeO}_2$	25.6	24.8

#### IV.1.a.iii. Espectro infrarrojo.

El espectro de absorción en el infrarrojo de este compuesto muestra una banda a  $922\text{ cm}^{-1}$  característica de la flexión  $\delta(\text{O-Se-OH})$ , así como una tensión  $\nu(\text{O-Se-OH})$  a  $356\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado es fácil apreciar la presencia de bandas debidas a vibraciones de tensión  $\nu(\text{Se-O})$  y  $\nu(\text{Se-O-Se})$ , en las zonas comprendidas entre  $844$  y  $722\text{ cm}^{-1}$  y  $512$  y  $448\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [15] (Figura IV.2).

#### IV.1.a.iv. Estudio estructural.

Como se ha comentado anteriormente, el haber obtenido monocristales de buena calidad ha permitido llevar a cabo la resolución completa de la estructura cristalina de  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por difracción de rayos X. El cristal elegido presenta un color rosa pálido, de morfología paralelepípedica con dimensiones  $0.100 \times 0.025 \times 0.0063\text{ mm}$ . La recogida de datos se realizó a temperatura ambiente, empleando un sistema de barrido  $\omega$ - $2\theta$  y una amplitud de:

$$\Delta\theta = 0.90 + 0.35 \text{ tg } \theta$$

El tiempo máximo empleado en la medida de cada reflexión fue de 120 segundos y el ángulo de Bragg máximo de  $35^\circ$ , en un rango de índices de Miller de 0 a 10 para h, 0 a 11 para k y 0 a 26 para l.

Con objeto de controlar tanto la estabilidad como la correcta orientación del cristal, a lo largo de toda la medida, se eligieron algunas reflexiones intensas para su control. En este caso fueron  $0\bar{4}0$ ,  $00\bar{4}$  y  $400$  para el control de intensidad, que se registraron cada 3600 segundos, y  $0\bar{2}1$  y  $06\bar{5}$  para el control de orientación, que se midieron cada 200 reflexiones. En ningún caso se observaron alteraciones importantes.

Se midieron un total de 2135 reflexiones, de las que únicamente se consideraron como observadas 987, aplicando el criterio de  $I > 2\sigma(I)$ . Se refinaron un total de 113 parámetros, incluyendo los posicionales y de vibración térmica anisotrópica de todos los átomos, excepto de los H, cuya presencia fue detectada en sucesivas síntesis de Fourier diferencias, primero uno asociado a un oxígeno unido a un selenio, luego dos de una molécula de agua aislada, y finalmente dos asociados a un oxígeno enlazado a un átomo

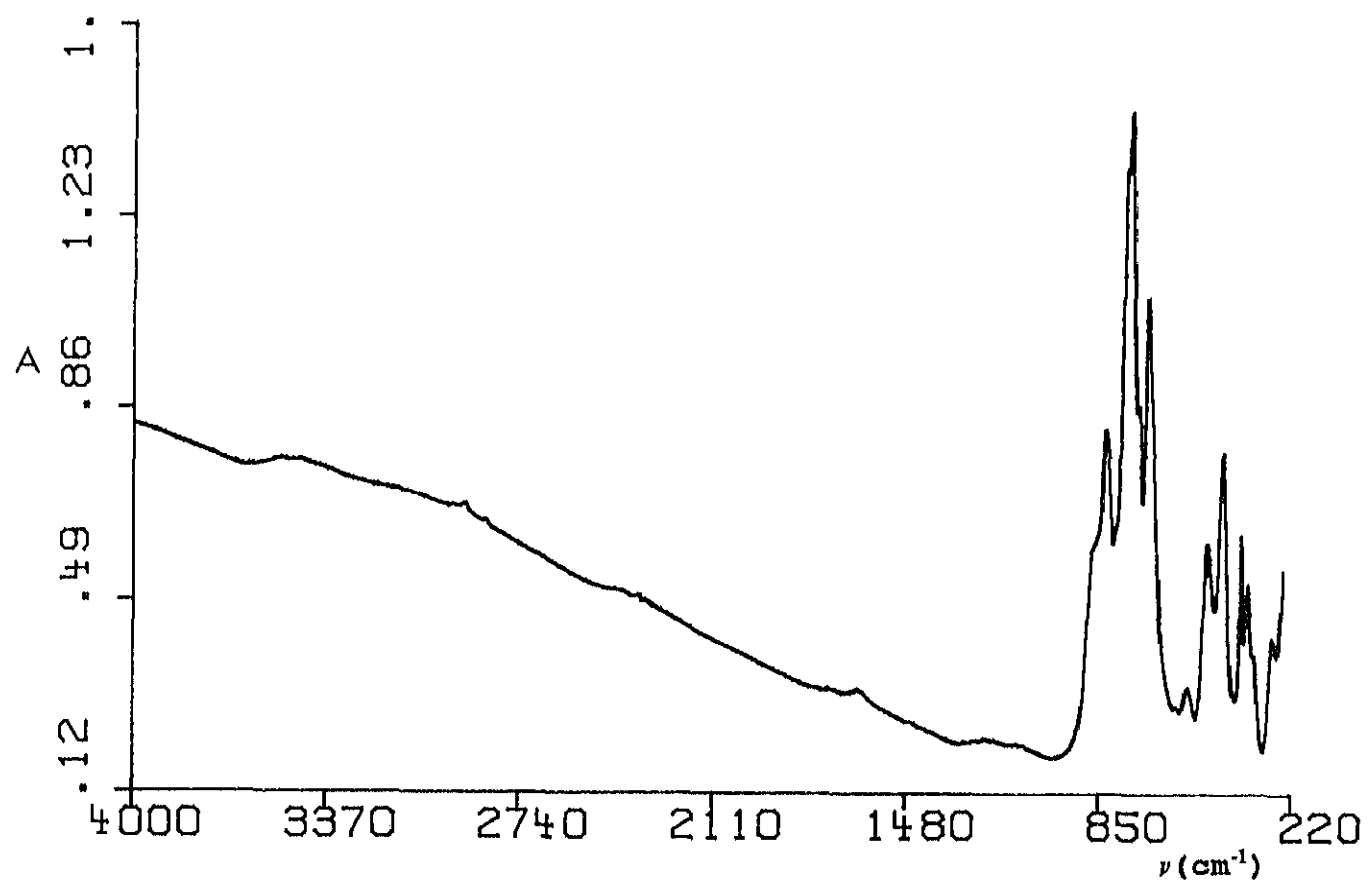
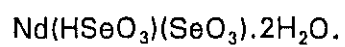


Figura IV.2

Espectro de absorción en el infrarrojo de la muestra





de neodimio. No obstante, los átomos de hidrógeno se introdujeron en el cálculo con distancias O-H fijas, de 1.07 Å y factores térmicos isotrópicos de 4.8 Å<sup>2</sup>, fijándose sus coordenadas en razón a cálculos geométricos.

Los factores de acuerdo finales obtenidos en el refinamiento fueron  $R = 0.043$  y  $R_w = 0.036$ , siendo el esquema de pesos aplicado:

$$1/w = \sigma^2(F_o) + 0.00023 F_o^2$$

Por tratarse de un compuesto que cristaliza en un grupo espacial no centrosimétrico, se resolvió su estructura considerando la posibilidad de los dos enantiómeros, no apreciándose ninguna variación en los resultados obtenidos en ambos casos.

En la última serie de Fourier diferencias, realizada después del último refinamiento, se observó la existencia de un resto de densidad electrónica correspondiente a 2.5 e.Å<sup>-3</sup>, a 1.5 Å del átomo de Se1.

En la tabla IV.3 se recogen los índices de Miller, espaciados reticulares e intensidades relativas de este compuesto y en la tabla IV.4 se resumen las características cristalográficas más importantes del mismo. En las tablas IV.5 y IV.6 se encuentran recogidos los parámetros posicionales finales de todos los átomos. Por otra parte, la tabla IV.7 muestra las distancias y ángulos de enlace más importantes en este material.

En la figura IV.3 se halla representada una proyección, según el plano (001), de una unidad asimétrica de Nd(HSeO<sub>3</sub>)(SeO<sub>3</sub>).2H<sub>2</sub>O.

Cada átomo de neodimio se encuentra unido a ocho oxígenos, a distancias comprendidas entre 2.36 y 2.51 Å, siendo la distancia media de 2.45 Å, los cuales ocupan los vértices de un prisma trigonal biapuntado (Figura IV.4). Como se aprecia en la figura IV.5, el prisma está formado por los oxígenos O1a, O5d, O3a, O2, O4 y O7, de los cuales este último corresponde a una molécula de agua, siendo O1b y O3c los oxígenos que apuntan el prisma.

Tabla IV.3

Indices de Miller, espaciados reticulares e intensidades relativas de  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

h k l	$d_c$	$d_o$	I/I <sub>0</sub>
0 0 2	8.10	8.01	100
1 0 1	6.10	6.08	30
0 1 2	5.36	5.32	34
0 0 4	4.09	4.07	63
1 1 3	3.64	3.65	48
0 2 0	3.55	3.59	44
0 2 1	3.470	3.471	52
1 2 0	3.147	3.177	89
0 0 6	2.778	2.783	45
1 2 3	2.720	2.720	85
0 2 4	2.684	2.694	66
2 1 3	2.656	2.660	34
1 0 6	2.520	2.516	30
1 1 7	2.110	2.106	28
0 1 8	1.971	1.970	21
2 2 5	1.955	1.955	24
2 3 0	1.934	1.935	23
1 2 7	1.876	1.875	24
0 3 6	1.789	1.790	33
3 1 6	1.680	1.678	19
3 2 5	1.6375	1.6380	23
3 3 2	1.5933	1.5930	23

Tabla IV.4

Características cristalográficas de  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Sistema cristalino:	ortorrómbico
Grupo espacial:	$P2_12_12_1$ (n°19)
a (Å):	6.699(4)
b (Å):	7.101(1)
c (Å):	16.39(2)
V (Å <sup>3</sup> ):	779.6(9)
Z:	4
Peso molecular (g):	435.2
D <sub>x</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	3.71
μ (M <sub>o</sub> K <sub>α</sub> cm <sup>-1</sup> )	163.4
F(000)	788

Tabla IV.5

Posiciones atómicas finales en  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Las desviaciones típicas se encuentran entre paréntesis.

Atomo	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Nd	0.1265(1)	0.3899(1)	0.28630(5)	0.65(3)
Se1	0.6562(2)	0.3858(3)	0.22623(9)	0.84(6)
Se2	-0.1511(3)	0.6908(3)	0.4204(1)	1.26(6)
O1	0.809(2)	0.211(2)	0.2617(7)	1.1(5)
O2	0.477(1)	0.392(2)	0.2977(7)	1.3(4)
O3	0.808(2)	0.563(2)	0.2562(7)	1.1(4)
O4	0.074(2)	0.594(2)	0.4036(7)	1.4(5)
O5	-0.149(2)	0.884(2)	0.3634(6)	2.0(5)
O6	-0.089(2)	0.795(2)	0.5134(6)	2.0(6)
O7	0.113(2)	0.192(2)	0.4081(8)	2.7(6)
O8	0.386(3)	0.698(3)	0.0628(8)	5.3(9)

Tabla IV.6

Posiciones atómicas fijadas para los átomos de hidrógeno en  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Atomo	x	y	z
H1	-0.160	0.850	0.560
H2	0.020	0.090	0.416
H3	0.210	0.200	0.353
H4	0.370	0.590	0.025
H5	0.390	0.650	0.120

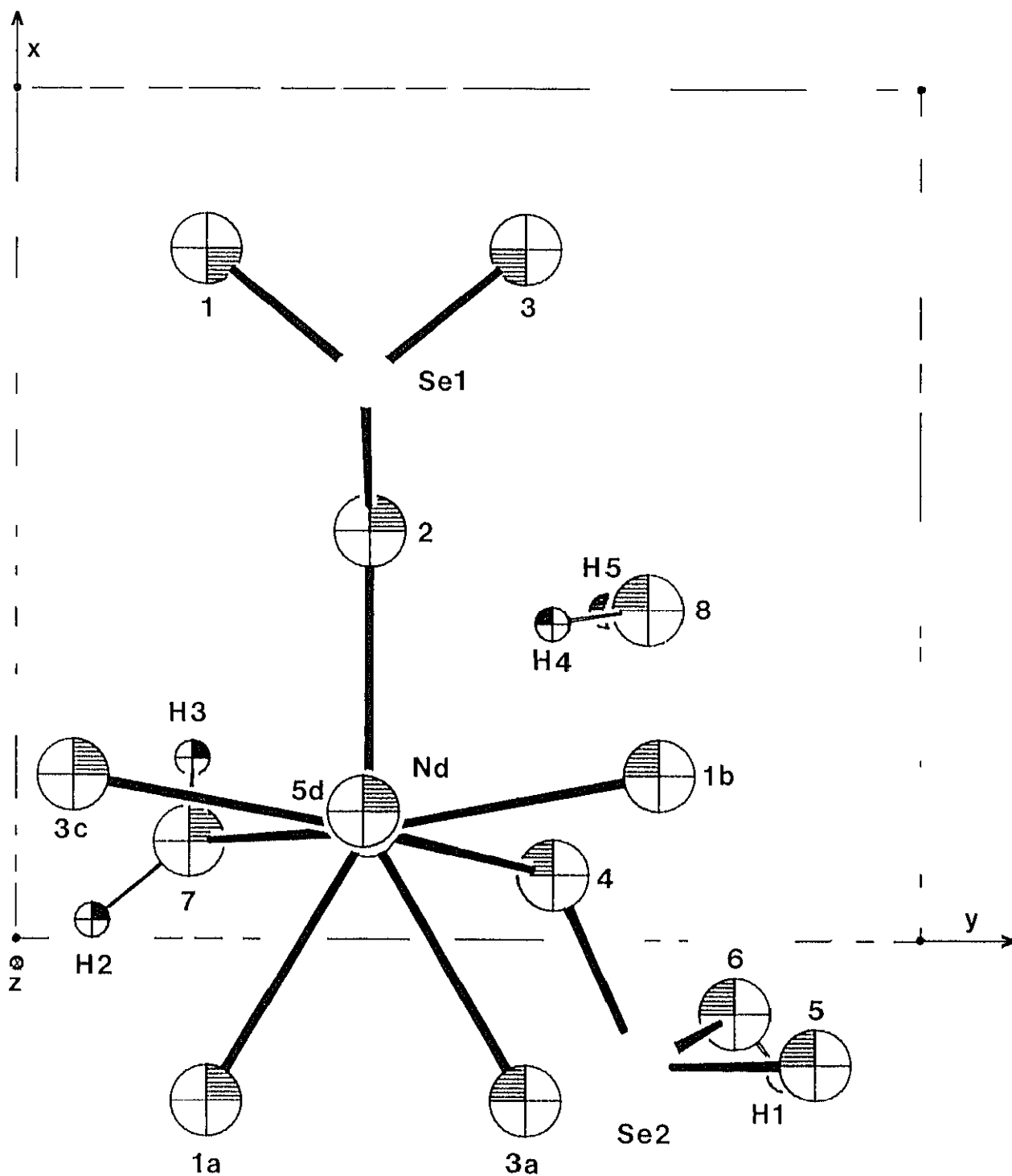
Tabla IV.7

Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más importantes en  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Las desviaciones típicas se encuentran entre paréntesis.

Distancias			
Nd-O1 <sup>a</sup>	2.510(5)	Se1-O1	1.676(5)
Nd-O2	2.358(5)	Se1-O2	1.694(5)
Nd-O3 <sup>c</sup>	2.461(5)	Se1-O3	1.713(5)
Nd-O5 <sup>d</sup>	2.458(5)		
Nd-O1 <sup>b</sup>	2.448(5)		
Nd-O3 <sup>a</sup>	3.510(5)		
Nd-O4	2.432(5)		
Nd-O7	2.444(6)		
O4-H1 <sup>e</sup>	1.924(4)	Se2-O4	1.679(6)
O5-H2 <sup>f</sup>	2.022(5)	Se2-O5	1.659(6)
		Se2-O6	1.745(5)
		Se2-H1	2.553(3)
		O1-O2	2.634(7)
		O1-O3	2.505(8)
		O2-O3	2.621(7)
		O4-O5	2.628(9)
		O4-O6	2.543(8)
		O5-O6	2.570(7)
Ángulos			
O1-Se1-O2	102.0(3)	O4-Se2-O5	103.8(3)
O1-Se1-O3	94.7(2)	O4-Se2-O6	95.9(2)
O2-Se1-O3	102.1(3)	O5-Se2-O7	98.0(3)
O4-H1 <sup>e</sup> -O6 <sup>c</sup>	140.8(3)		
O5-H2 <sup>f</sup> -O7 <sup>f</sup>	146.95(5)		

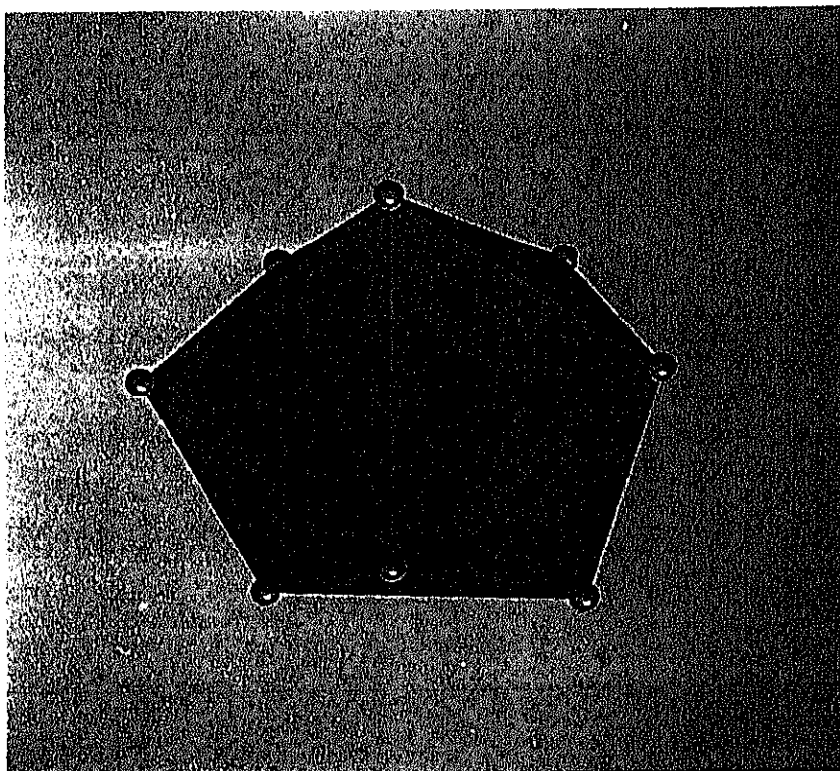
Código de simetría:

a:  $x-1, y, z$       b:  $1-x, y+1/2, 1/2-z$       c:  $1-x, y-1/2, 1/2-z$   
d:  $-x, y-1/2, 1/2-z$ ;    e:  $1/2+x, 3/2-y, 1-z$ ,    f:  $x, 1+y, z$



**Figura IV.3**

Unidad asimétrica de  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  proyectada en el plano  $(001)$ .



**Figura IV.4**

Prisma trigonal biapuntado correspondiente al entorno de coordinación de los átomos de Nd en  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

En la estructura existen dos tipos diferentes de átomos de selenio (Figura IV.3), ambos coordinados a tres oxígenos, O1, O2 y O3 el Se1, y el Se2 a O4, O5 y O6, este último correspondiente a un grupo OH, con distancias medias Se-O de 1.694 Å, exactamente iguales en ambos casos, pero con la distancia más larga, 1.745 Å, correspondiente al enlace Se2-O6H1. Ahora bien, si se tiene en cuenta el par de electrones no compartido (E) asociado a cada Se(IV), los poliedros de coordinación de los átomos de selenio deberán ser descritos como tetraedros [SeO<sub>3</sub>E], en los que tres vértices estarán ocupados por átomos de oxígeno, y el cuarto por el par libre E.

Los poliedros de coordinación [NdO<sub>6</sub>], anteriormente descritos, se unen entre sí a través de aristas comunes, O1aO3c y O3aO1b, según la dirección [010], dando lugar a la formación de cadenas infinitas de composición (NdO<sub>6</sub>)<sub>∞</sub>. A su vez, estas cadenas se hallan interconectadas mediante grupos [Se1O<sub>3</sub>E], los cuales crean una "quelación" (O1 O3) con una de las cadenas, uniéndose a la cadena contigua mediante un vértice común (O2). Todo este conjunto da lugar a una subred bidimensional, constituida por capas infinitas de composición (Nd<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>∞</sub>, paralelas al plano (001) (Figura IV.6).

Por otra parte, en las figuras IV.7 y IV.8 es fácil observar que los átomos Se2 se unen a los Nd de una misma cadena (NdO<sub>6</sub>)<sub>∞</sub>, vía O4 y O5, mientras que el grupo hidroxilo correspondiente, tiene como misión unir las capas (Nd<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>∞</sub> en las direcciones [001], a través de enlaces de hidrógeno O6-H1-O4, asegurándose de esta manera la estabilidad de la red tridimensional.

Finalmente, en la estructura se encuentra una molécula de agua, no asociada a ningún átomo pesado, correspondiente al O8 (Figuras IV.3, IV.7 y IV.8), la cual se inserta en los túneles existentes en la dirección [100], entre las capas (Nd<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>∞</sub>.

Existen hechos muy interesantes en la estructura de Nd(HSeO<sub>3</sub>)(SeO<sub>3</sub>).2H<sub>2</sub>O que se deducen de la descripción realizada anteriormente:

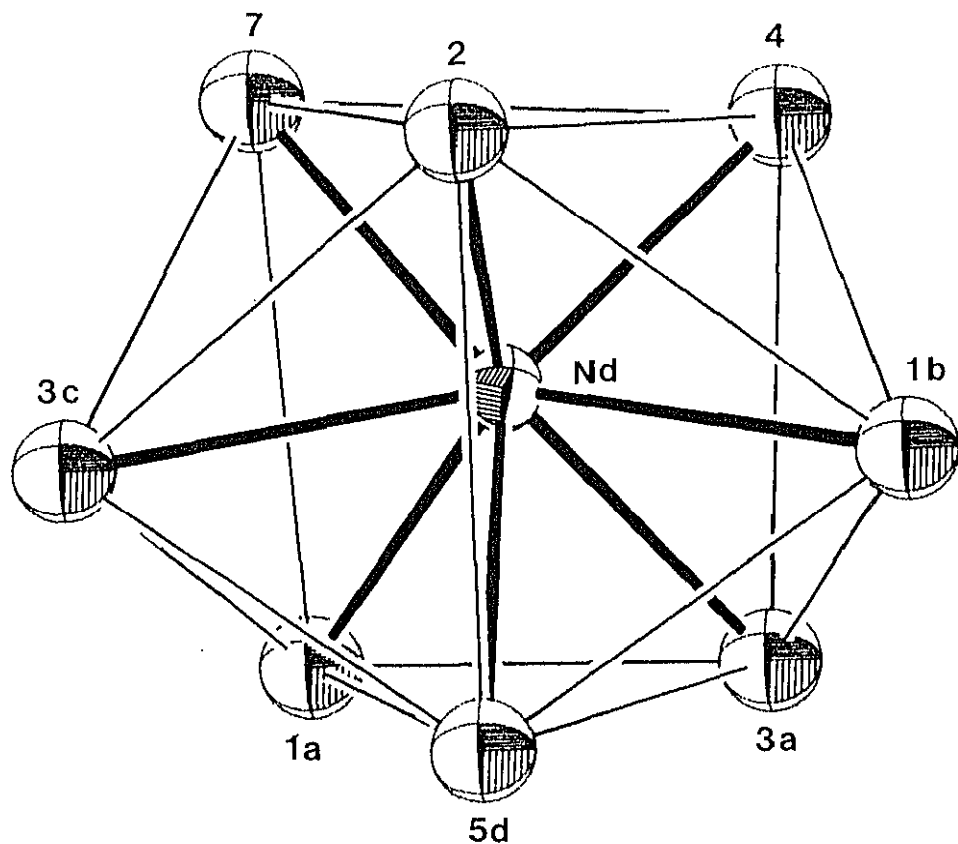
En primer lugar, cabe resaltar la fuerte unión existente entre las mencionadas cadenas (NdO<sub>6</sub>)<sub>∞</sub>, para dar lugar a las capas (Nd<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>∞</sub>, que se ve plasmada por el valor de la distancia Nd-O2 (2.358 Å) inferior a la media, y que es precisamente el oxígeno que intercomunica las cadenas mediante enlaces Nd-O2-Se1. En contraste con esto, se aprecia que la distancia de enlace entre el neodimio y el oxígeno de la molécula de agua, O7, tiene

un valor próximo a la media (2.444 Å), sirviendo para reforzar la cohesión intracadena, por la creación de un enlace de hidrógeno Nd-O7-H2-O5-Nd (Tabla IV.7 y Figura IV.7).

Por otra parte, los átomos de selenio presentan en esta estructura una estereoquímica clásica del Se(IV), situándose en el centro de un tetraedro, en el que uno de los vértices está ocupado por el par no enlazado E, y a 0.8 Å por encima del plano formado por los tres oxígenos. Teniendo en cuenta que las distancias medias O-O y Se-O, de estos poliedros, son de 2.58 Å y 1.69 Å, respectivamente, es posible realizar un cálculo geométrico de la distancia teórica Se-E, que resulta ser de 1.12 Å, valor en perfecto acuerdo con el obtenido en varias estructuras, según el esquema propuesto por Galy y colaboradores [78].

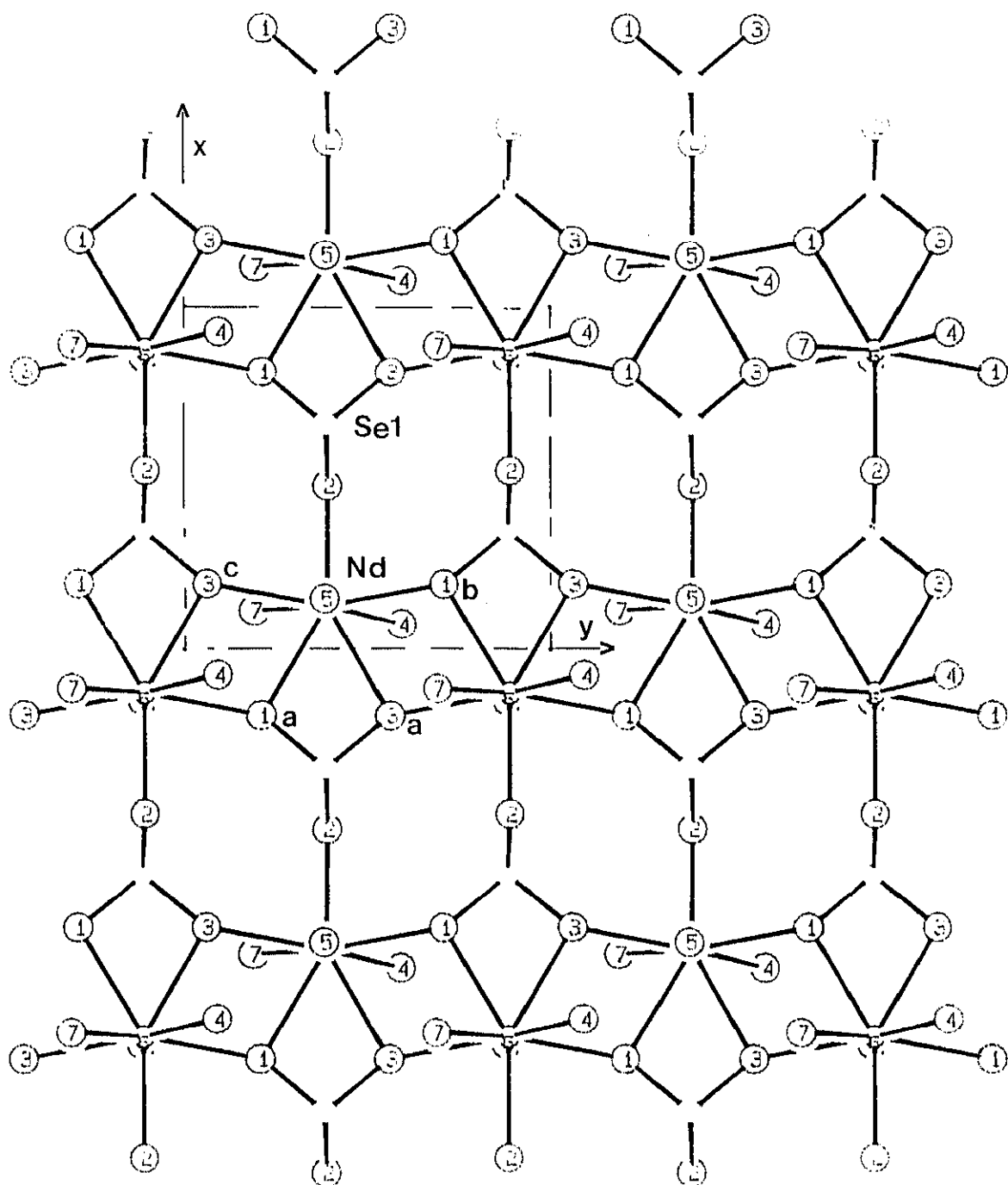
Particularmente interesante resulta detenerse a estudiar las grandes similitudes existentes entre esta estructura y la del circón,  $\text{ZrSiO}_4$  (tetragonal, grupo espacial  $I4_1/amd$ ,  $a = 6.6164(5)$  Å y  $c = 6.01508(5)$  Å [8]) con la que, en principio, no existen analogías químicas.





**Figura IV.5**

Poliedro de coordinación de los átomos de neodimio en  
 $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura IV.6**

Proyección según el plano  $(001)$  de las cadenas  $(\text{NdO}_6)_\infty$  unidas a través de los grupos  $[\text{Se1O}_3\text{E}]$ .

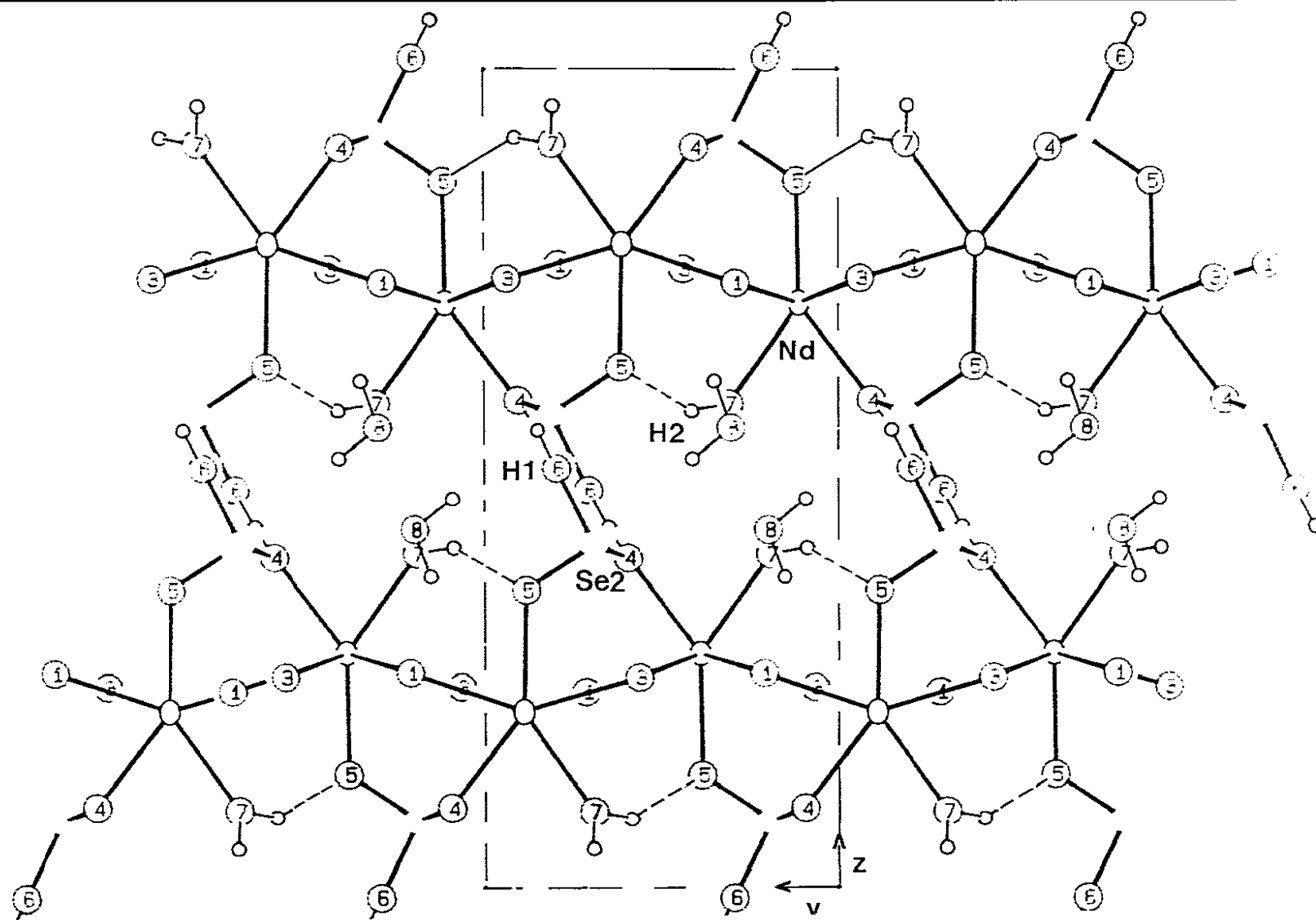
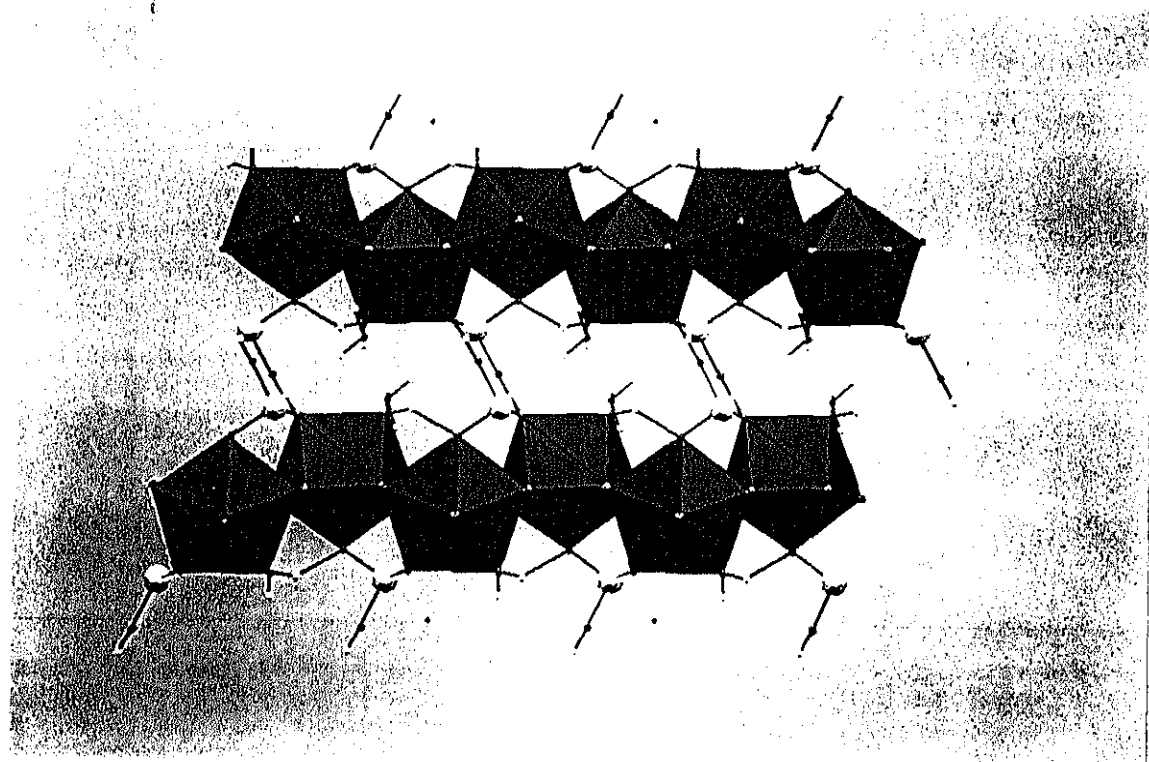


Figura IV.7

Proyección según el plano  $(100)$  de las cadenas  $(\text{NdO}_6)_n$  unidas a través de los grupos  $[\text{HSe}_2\text{O}_3\text{E}]$ .



**Figura IV.8**  
Interacción entre capas en la estructura de  
 $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

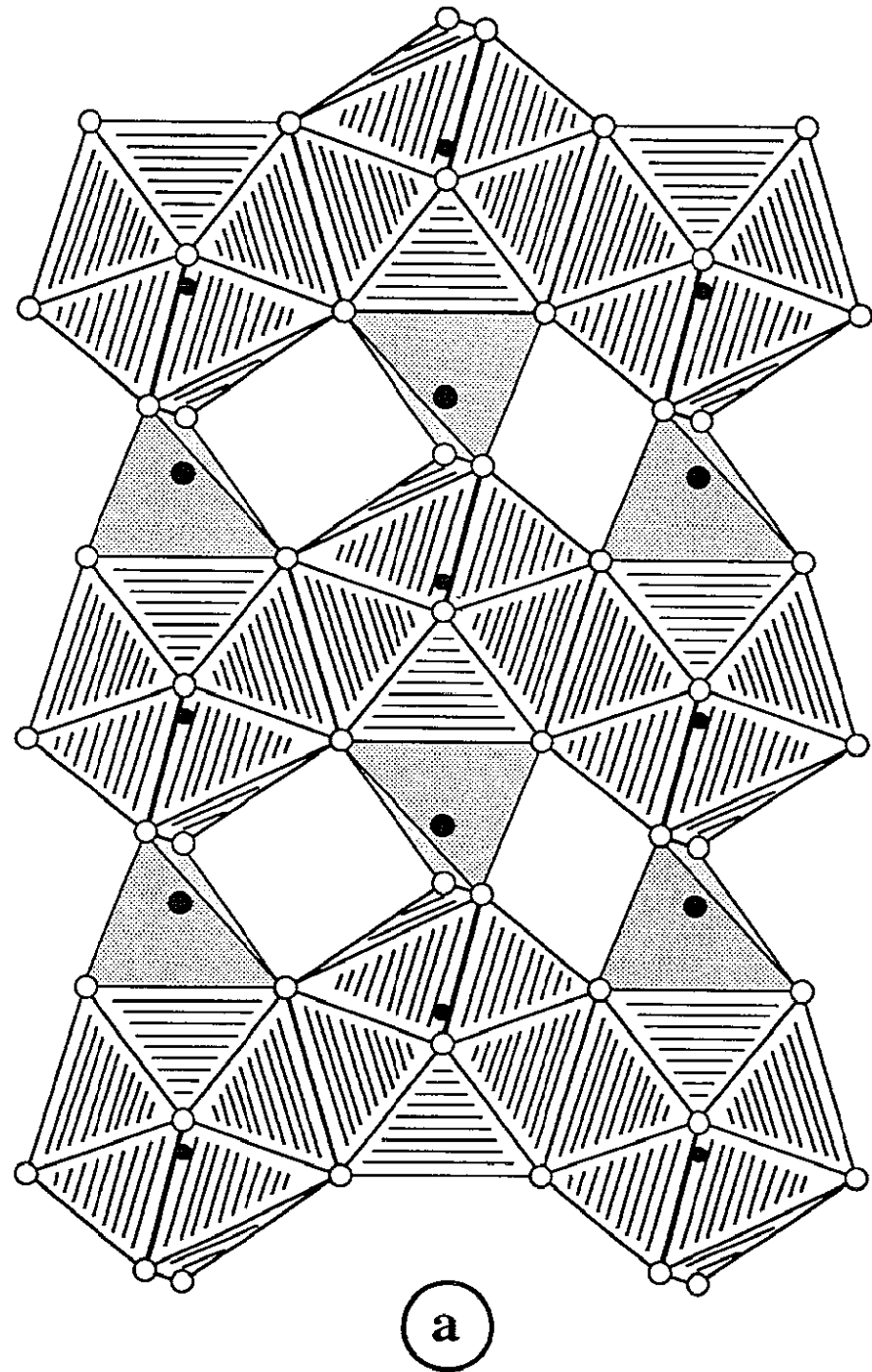
En efecto, las capas paralelas al plano (001), existentes en  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y constituidas por la asociación de los prismas trigonales biapuntados  $[\text{NdO}_8]$  y los tetraedros  $[\text{SeO}_3\text{E}]$ , se ajustan al retículo de  $\text{ZrSiO}_4$ , cuyos parámetros  $a$  y  $c$  son del mismo orden de magnitud que  $a$  y  $b$  en nuestro compuesto, constituido por la agrupación de bisdisfenoides  $[\text{ZrO}_8]$  y tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  (Figuras IV.9.a y b y IV.10.a y b).

El bisdisfenoide  $[\text{ZrO}_8]$ , descrito por Hyde y colaboradores como dos tetraedros interpenetrados [8], podría también describirse a partir de una bipirámide pentagonal (Figura IV.11.a) en la cual uno de los vértices del pentágono del plano ecuatorial es sustituido por dos oxígenos, dando lugar a una arista paralela al antiguo eje de orden cinco (Figura IV.11.b). De esta manera, en la estructura de  $\text{ZrSiO}_4$ , los bisdisfenoides  $[\text{ZrO}_8]$  se unen según la dirección [001], por el intermedio de los tetraedros  $[\text{SiO}_4]$ , con los que comparten aristas que forman un ángulo de  $90^\circ$  (Figura IV.12.a), mientras que en la dirección [100] y [010] se unen directamente compartiendo aristas comunes.

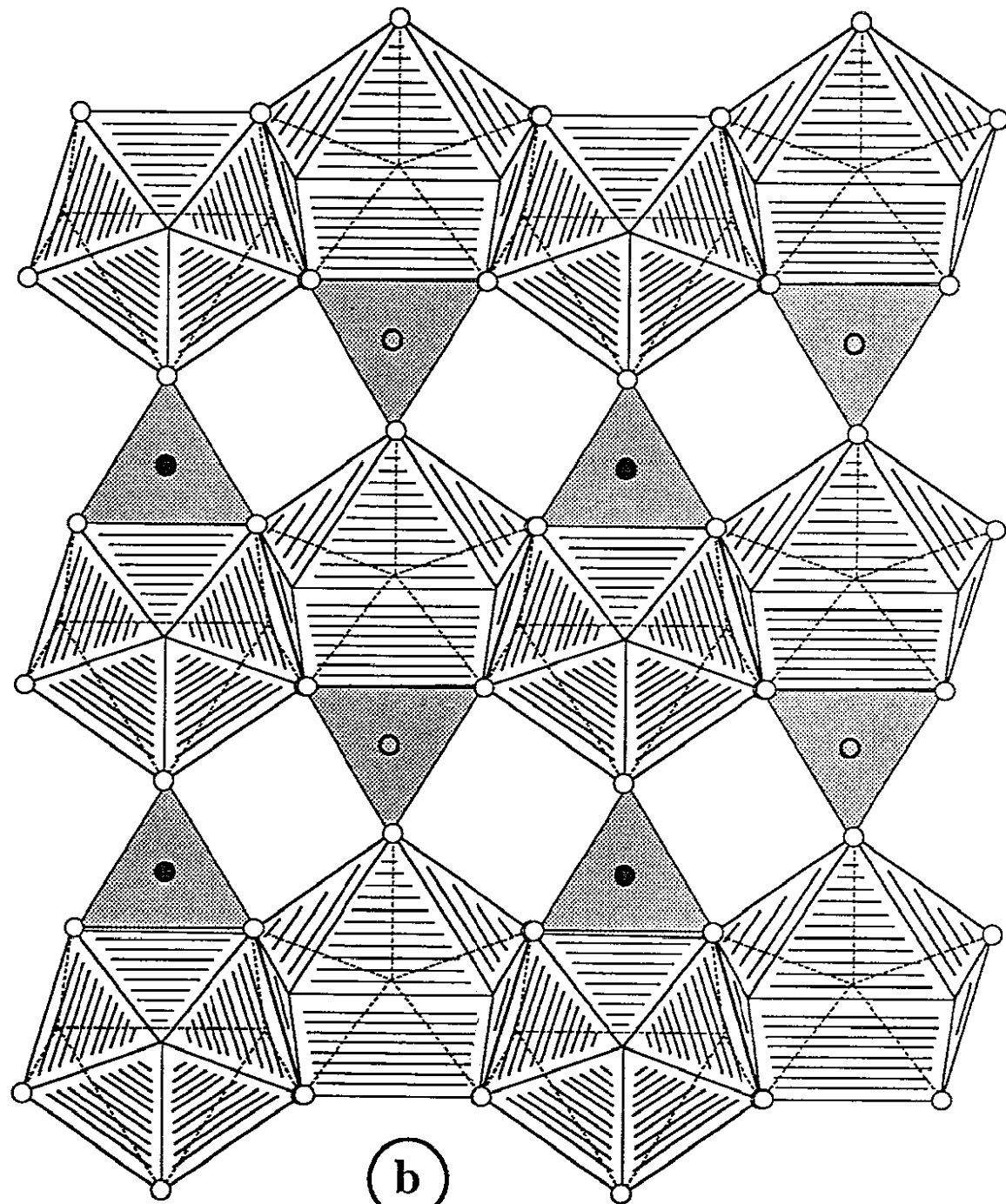
A partir de este tipo de capas del circón, es fácil deducir la organización de las capas  $(\text{Nd}_2\text{Se}_2\text{O}_8)_\infty$  de  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

En efecto, puesto que obviamente el tetraedro  $[\text{SeO}_3\text{E}]$  no puede compartir su vértice correspondiente al par libre, una de las aristas que compartían los poliedros  $[\text{SiO}_4]$  y  $[\text{ZrO}_8]$ , se ve transformada en este caso en un único vértice común entre  $[\text{SeO}_3\text{E}]$  y  $[\text{NdO}_8]$  mientras que el otro grupo  $[\text{NdO}_8]$  sí comparte una arista con el tetraedro  $[\text{SeO}_3\text{E}]$  (Figura IV.12.b), siendo la causa de la existencia de un plano perpendicular ecuatorial en el poliedro  $[\text{NdO}_8]$ . De esta manera, el prisma trigonal biapuntado puede también describirse como derivado de una bipirámide pentagonal, en la que uno de los vértices apicales se transforma en una arista paralela al plano ecuatorial (Figura IV.11.c).

Esta descripción es un buen ejemplo de cómo, mediante simples operaciones topotácticas, es posible relacionar materiales muy diferentes, pero con aspectos estructurales comunes.

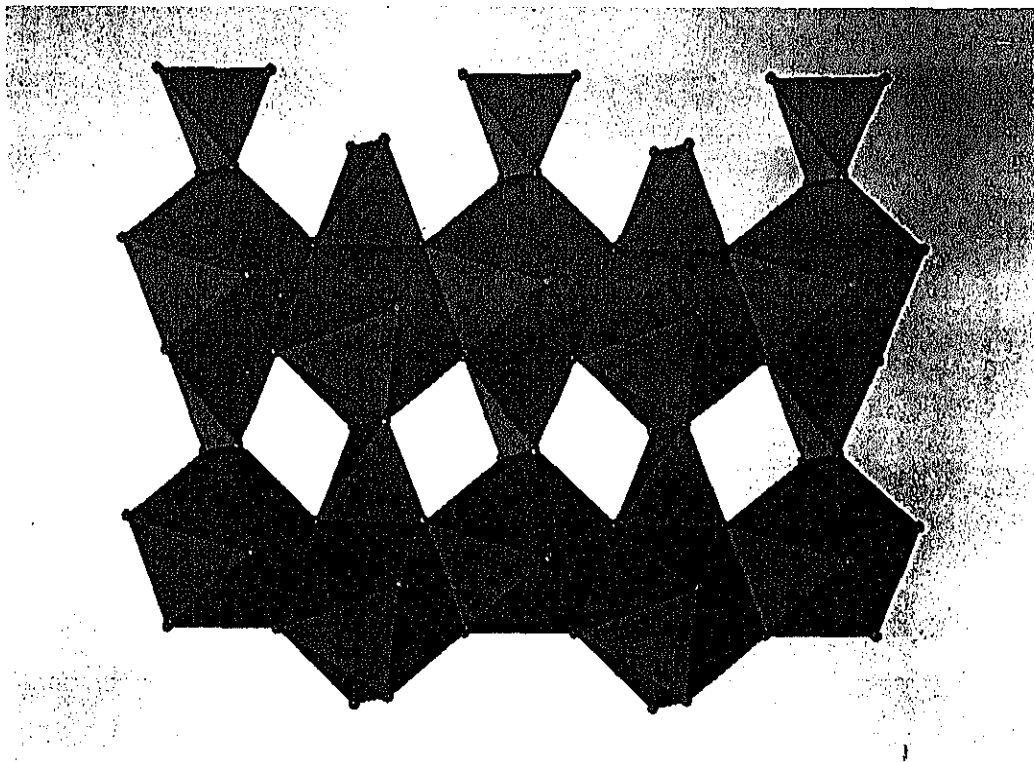


a

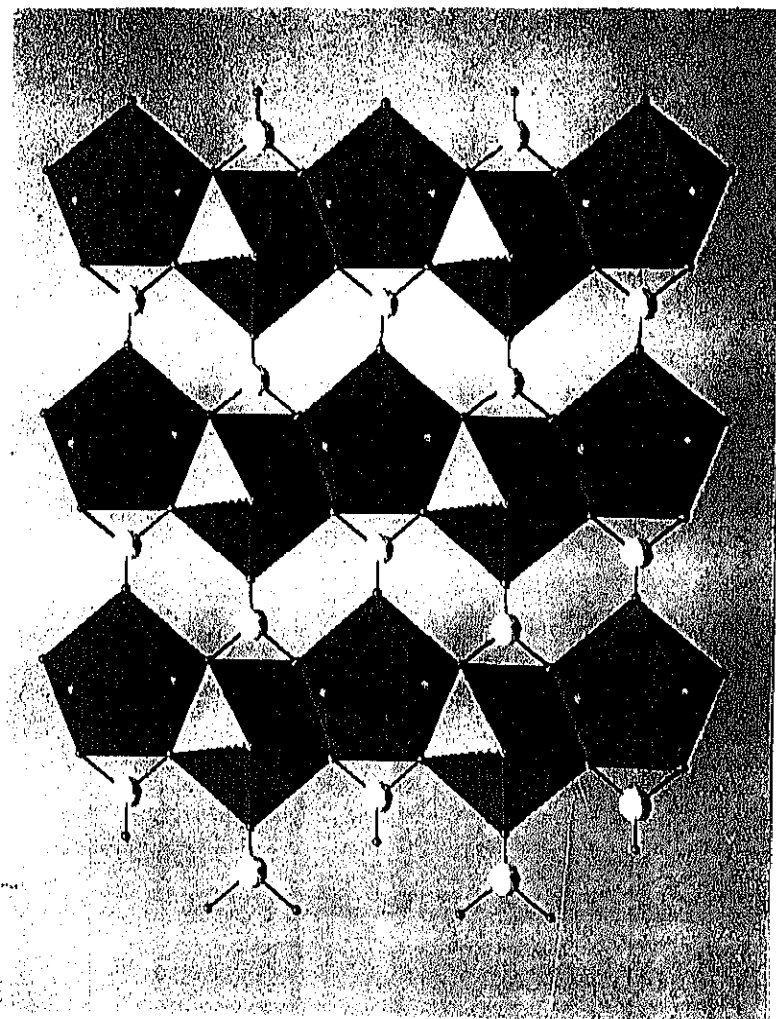


b

Figura IV.9 Unidades básicas de las capas a)  $[\text{ZrO}_3][\text{SiO}_4]$ , b)  $[\text{NdO}_3][\text{SeO}_3\text{E}]$ .



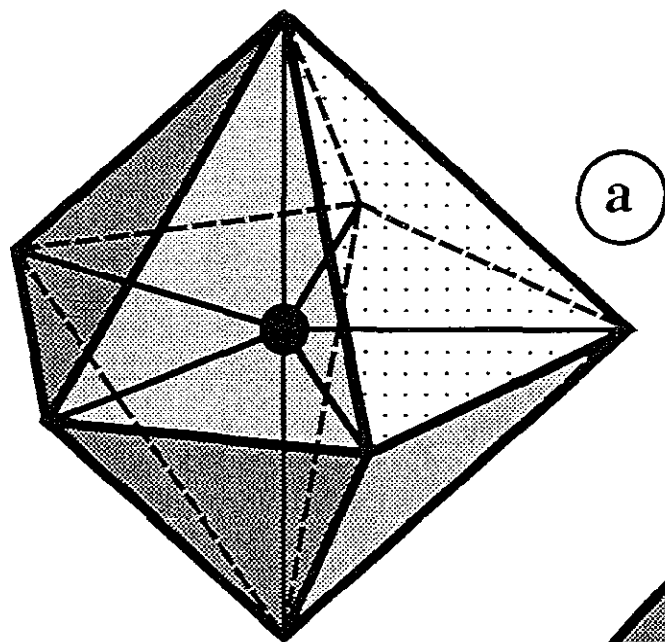
a)



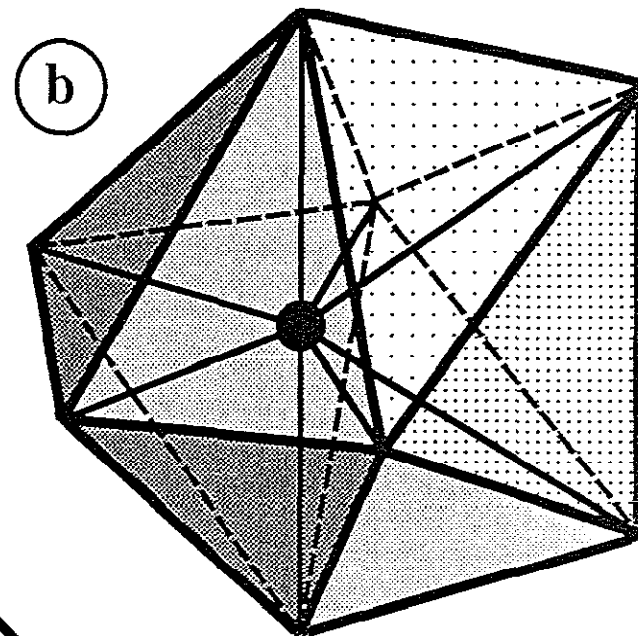
b)

Figura IV.10

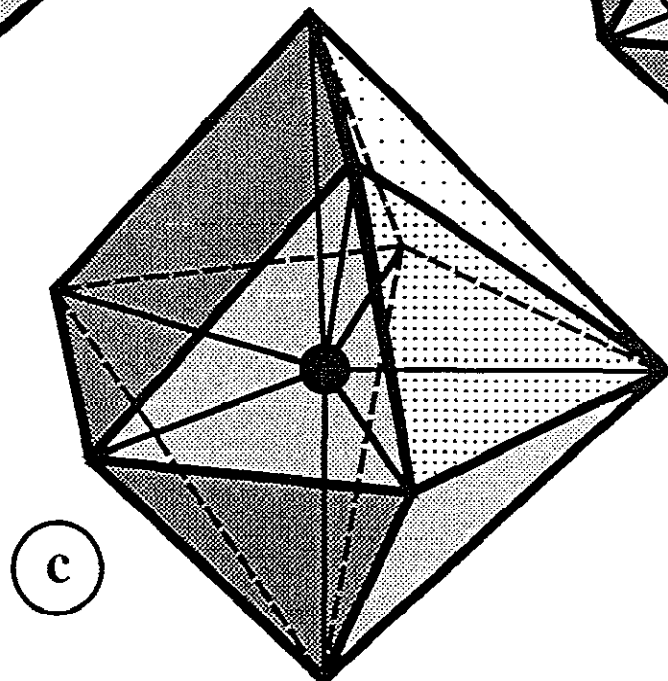
Modelo estructural correspondiente a las capas existentes en  
las estructuras a) circón b)  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



PENTAGONAL  
BIPYRAMID  
CN 7



BISDISPHENOID  
CN 8



BICAPPED  
TRIGONAL PRISM  
CN 8

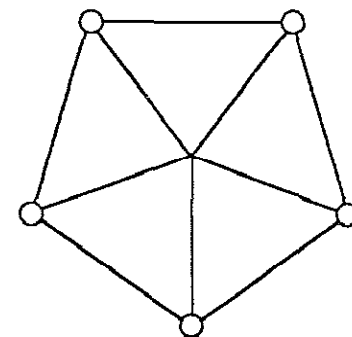
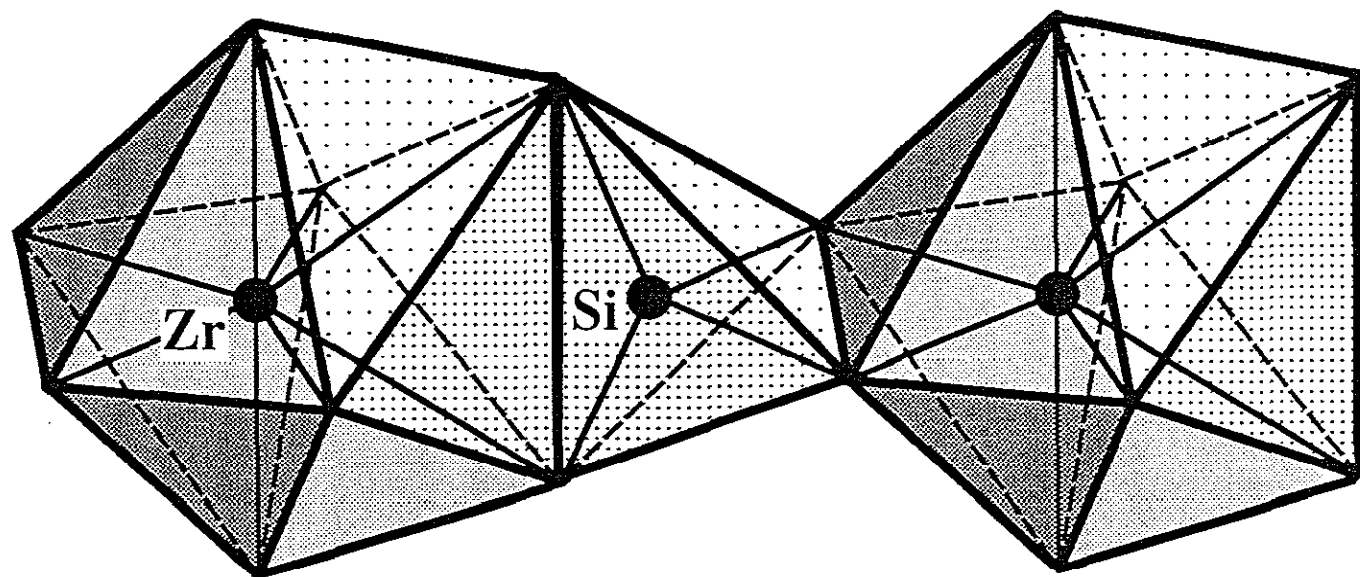
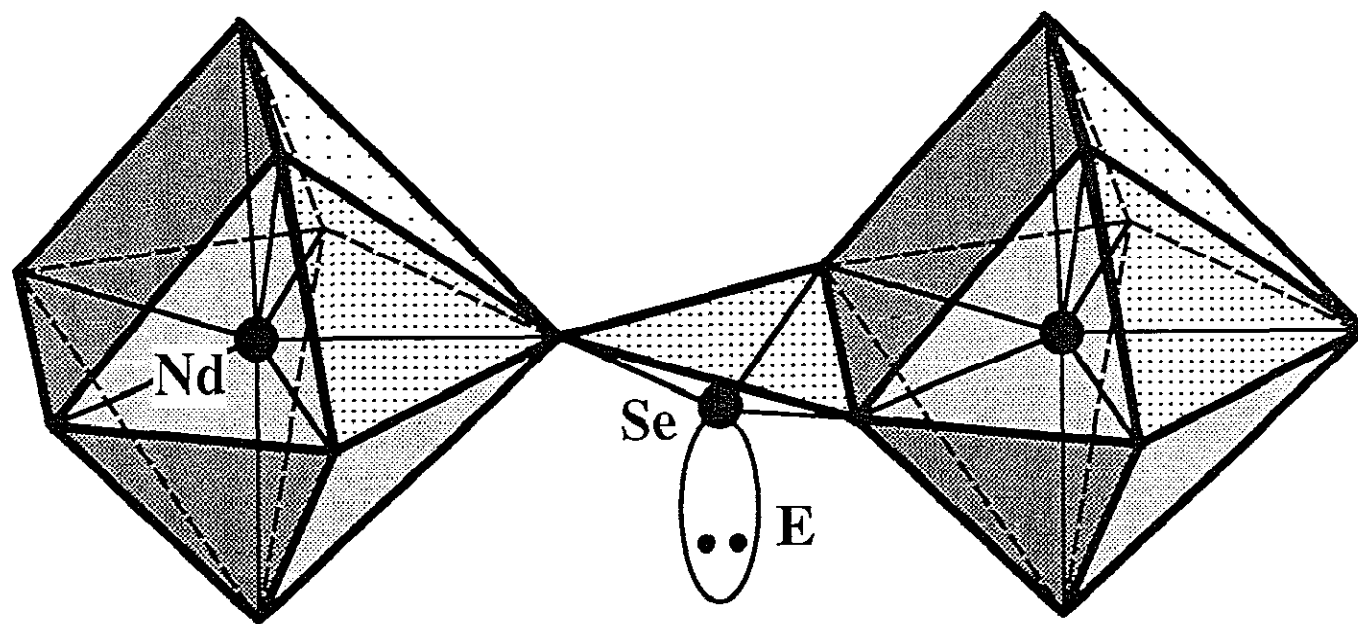


Figura IV.11  
Poliedros de coordinación relacionados entre sí mediante  
operaciones topotácticas.





a)



b)

Figura IV.12

Unidades básicas de las capas a)  $[\text{ZrO}_8][\text{SiO}_4]$  b)  $[\text{NdO}_8][\text{SeO}_3\text{E}]$ .

#### IV.1.b $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .

Como se ha descrito en el apartado III.2 de esta Memoria, se han obtenido cristales de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$  mediante un método original de crecimiento. En este apartado se va a describir la caracterización del compuesto, mediante la aplicación de diversas técnicas, prestando una particular atención a su estructura cristalina.

##### IV.1.b.i. Análisis químico.

Se ha realizado el análisis químico de la muestra de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ , mediante la aplicación de las técnicas: ICP, para los elementos pesados Pr y Se, y análisis elemental de hidrógeno, determinándose su fórmula exacta. Tal y como puede comprobarse en la tabla IV.8, existe un buen acuerdo entre los datos calculados teóricamente y los observados experimentalmente.

**Tabla IV.8.**

Análisis químico de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .

Elemento	Análisis %	
	Observado	Calculado
Se	39.8	40.1
Pr	36.5	36.8
H	0.2	0.2
O <sup>a</sup>	23.5	22.9

a = Calculado por diferencia.

##### IV.1.b.ii. Análisis térmico.

Se ha estudiado el comportamiento térmico del compuesto  $\text{Pr}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)$  mediante la técnica descrita en el apartado II.2 de la presente Memoria. Se ha comprobado que este material descompone en cuatro etapas, entre 18 y 1110 °C, correspondiente a las sucesivas pérdidas de agua y dióxido de selenio (Figura IV.13).

La primera etapa comienza a 225 °C y finaliza a 350 °C, encontrando una pérdida del 2.6 % en masa que corresponden a la eliminación de un mol de  $\text{H}_2\text{O}$  (pérdida teórica 2.3 %), dando lugar a un selenito de praseodimio anhidro de composición  $\text{Pr}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

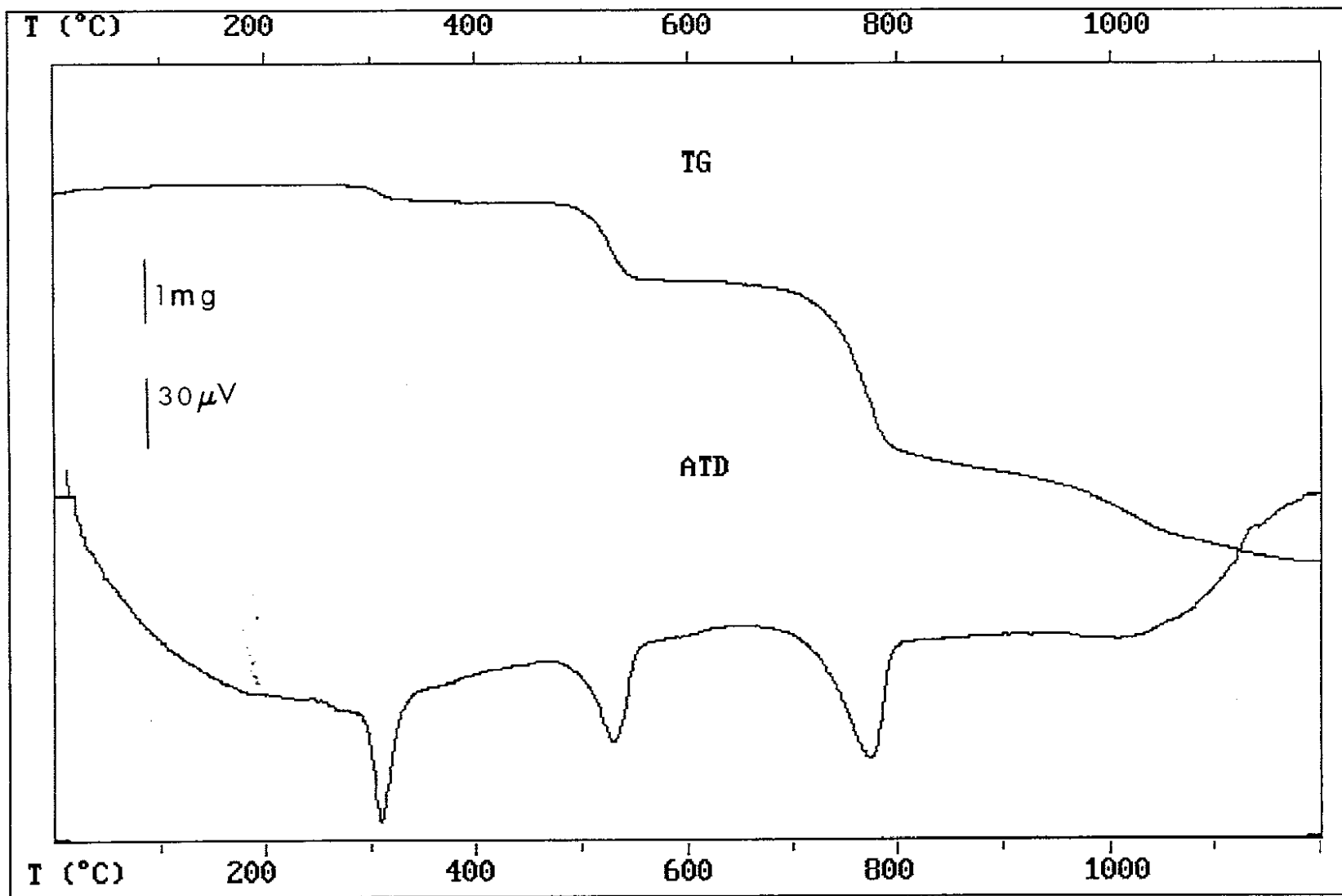


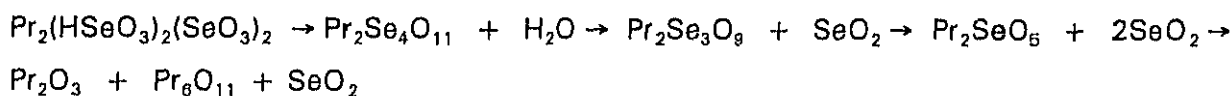
Figura IV.13

Curvas de análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD) del compuesto  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .

El segundo proceso, comprendido entre 370 y 555 °C, se atribuye a una degradación de la fase obtenida en la etapa anterior, con la eliminación de un mol de  $\text{SeO}_2$ , dando lugar a otro compuesto de fórmula  $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{O}_9$  (pérdida teórica 17 %, pérdida experimental 15.7%), en el tercer salto, comprendido entre las temperaturas de 661 y 798 °C, se produce la eliminación de 2 moles de  $\text{SeO}_2$  (33.5 % valor teórico frente 31.2 % valor experimental), obteniéndose un compuesto que responde a la fórmula  $\text{Pr}_2\text{SeO}_5$ . Por último, la cuarta caída comienza a una temperatura de 822 °C y finaliza a un valor de 1110 °C, en ella se produce la eliminación total del  $\text{SeO}_2$  restante (valor experimental 20.6 % y teórico 25.1 %).

La curva de ATD presenta tres picos endotérmicos, en concordancia con las tres primeras etapas de pérdida de masa, y un último proceso exotérmico, mal definido, que puede atribuirse a la eliminación de  $\text{SeO}_2$  para dar lugar al sesquióxido de praseodimio, junto con la oxidación parcial del mismo, para dar lugar al óxido de praseodimio más estable en condiciones normales,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Efectivamente, la caracterización del residuo final de la descomposición térmica descrita, mediante difracción de rayos X de polvo, mostró una mezcla de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

La degradación térmica del  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$  se puede esquematizar como:



Cuando las velocidades de calentamiento y enfriamiento de los distintos procesos de descomposición son muy lentas, los dos primeros selenitos anhidros,  $\text{Pr}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  y  $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ , se pueden aislar como monocristales de un tamaño muy pequeño, mientras que el último,  $\text{Pr}_2\text{SeO}_5$ , se obtiene siempre como polvo microcristalino.

#### IV.1.b.iii. Espectroscopía infrarroja.

El espectro de absorción en el infrarrojo de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ , permite verificar la existencia de grupos de  $\text{SeO}_3^{2-}$  y  $\text{HSeO}_3^-$ . En efecto, el espectro muestra una serie de vibraciones clásicas que pueden asignarse según los datos bibliográficos [15] de la siguiente manera:  $\delta(\text{O-Se-OH})$  a 1264  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{O-Se-OH})$  a 322  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta(\text{Se-OH})$  a 618 y 676  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{O-Se-O})$  a 364 y 388  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{Se-O-Se})$  a 422, 480 y 500  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{Se-O})$ , cinco

bandas en la zona comprendida entre 760 y 850  $\text{cm}^{-1}$  (Figura IV.14).

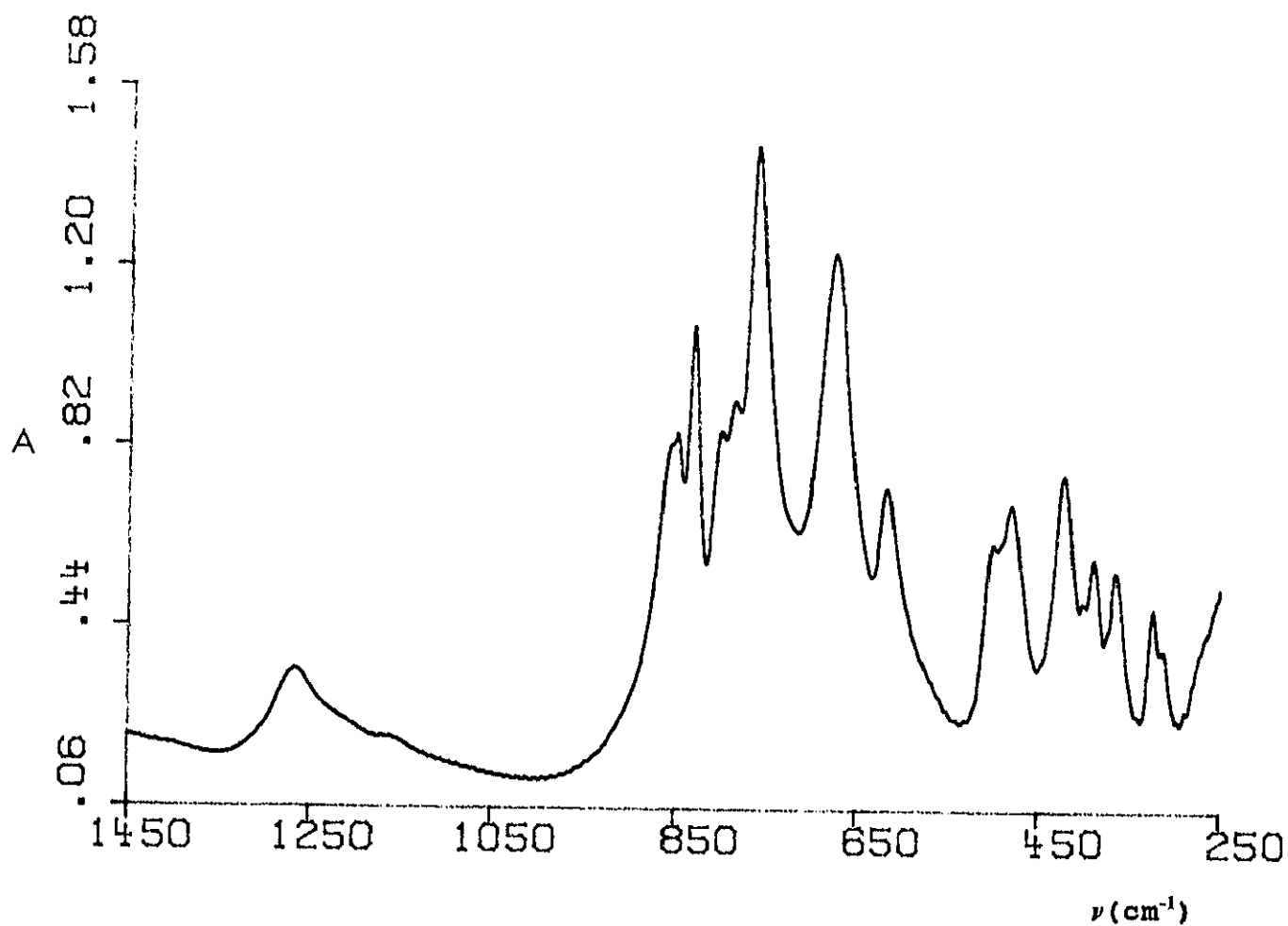


Figura IV.14

Espectro de absorción en el infrarrojo de la muestra  
 $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .

#### IV.1.b.iv. Comportamiento magnético.

La susceptibilidad magnética de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$  se determinó entre temperatura ambiente y 5 K. En la figura IV.15.a se muestra la variación de la susceptibilidad magnética  $\chi_m$ , expresada en u.m.e/mol, frente a la temperatura. El compuesto muestra un comportamiento según la ley de Curie-Weiss

$$1/\chi_m = A + B\Theta$$

El factor de correlación de la recta obtenida al representar  $1/\chi_m$  frente a la temperatura (Figura IV.15.b) es  $r=0.9994$ .

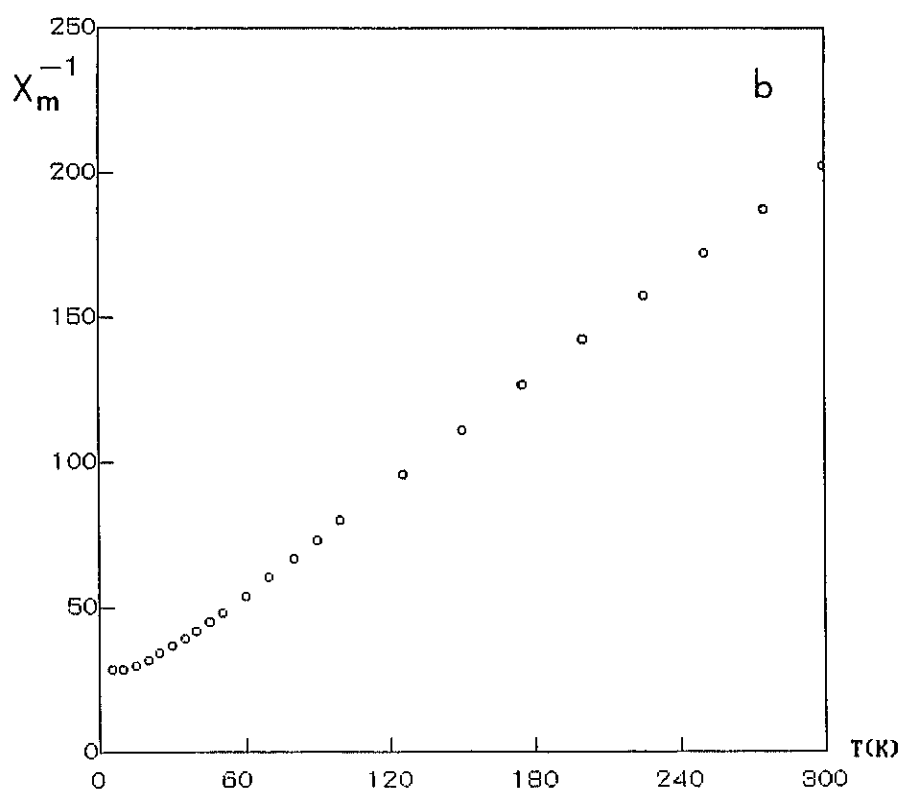
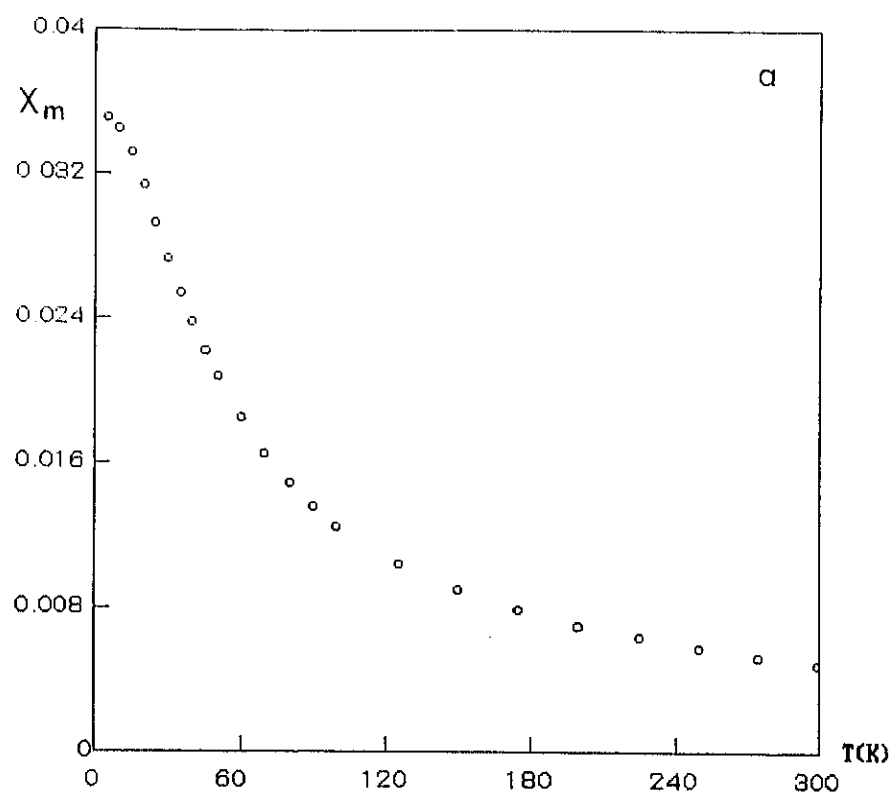
Las medidas magnéticas de este compuesto han confirmado la valencia del catión praseodimio. Mientras que el valor teórico del momento magnético efectivo para un  $\text{Pr(III)}$  es de 3.58 MB, el valor medio experimental es de 3.42 MB, lo cual implica una posible interacción entre átomos de praseodimio vecinos.

#### IV.1.b.v. Estudio estructural.

La obtención de cristales únicos de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$  ha posibilitado la resolución de su estructura cristalina, mediante difracción de rayos X. El cristal elegido presenta una morfología de plaqueta, de dimensiones  $0.37 \times 0.12 \times 0.02$  mm, y color verde pálido.

La recogida de datos se realizó como en el caso precedente, empleando un tiempo máximo en la medida de cada reflexión de 80 segundos y el ángulo de Bragg máximo hasta el que se midió fue de  $30^\circ 2\theta$ , con un rango de índices de Miller de 0 a 6 para h, 0 a 8 para k y 0 a 18 para l. En este caso, las reflexiones de control de intensidad elegidas fueron las 200, 123 y 141, que se registraron cada 3600 segundos, y las de control de orientación las 600, 0014 y 081, que se midieron cada 100 reflexiones. En todo el tiempo que duró la medida no se apreció ninguna alteración en el cristal.

Se midieron un total de 2076 reflexiones, de las que se utilizaron únicamente 1309, según el criterio de  $I > 3\sigma(I)$ . Se refinaron un total de 103 parámetros, incluyendo todos los posicionales de los 18 átomos diferentes de la estructura, excepto de los dos hidrógenos, los cuales una vez localizados en síntesis de Fourier diferencias, se impusieron sus



**Figura IV.15**

Variación de: a) susceptibilidad magnética; b) inversa de la susceptibilidad magnética, frente a la temperatura para  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .

coordenadas en razón a criterios geométricos. También se refinaron los parámetros de vibración térmica, anisotrópica para los átomos pesados de praseodimio y selenio, e isotópica para los oxígenos.

Los factores de acuerdo finales alcanzados en el refinamiento, fueron  $R=0.040$  y  $R_w=0.047$ .

En la tabla IV.9 aparecen recogidos los espaciados reticulares, índices de Miller e intensidades relativas correspondientes a  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ . Por otra parte, en la tabla IV.10 se resumen los datos cristalográficos más significativos del mismo. En las tablas IV.11 y IV.12 se muestran las coordenadas fraccionarias y parámetros térmicos isotrópicos equivalentes de todos los átomos de este compuesto. Finalmente, en la tabla IV.13 se listan las distancias y ángulos de enlace más importantes, incluyendo las átomo pesado - oxígeno, las correspondientes a enlaces de hidrógeno e interacciones de Van der Waals y las interacciones entre centros metálicos (Pr-Pr).

**Tabla IV.9.**

Índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .

h k l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
0 0 2	9.5	9.4	100
1 1 0	5.5	5.6	31
2 0 1	3.48	3.49	70
0 0 6	3.164	3.167	79
1 2 3	3.123	3.117	70
2 1 3	2.888	2.888	80
1 2 5	2.609	2.612	38
1 2 6	2.375	2.375	90
3 1 1	2.253	2.253	50
2 3 4	1.984	1.984	10
2 3 5	1.893	1.887	5
3 3 4	1.679	1.680	5
4 0 5	1.598	1.597	6
0 0 12	1.582	1.584	8



Tabla IV.10

Datos cristalográficos fundamentales de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .

Sistema cristalino:	ortorrómbico
Grupo espacial:	$\text{Pbc2}_1$ (nº 29)
a (Å):	7.0471(8)
b (Å):	8.3480(8)
c (Å):	18.987(3)
V (Å <sup>3</sup> ):	1117.0(8)
Z:	4
Peso molecular (g):	791.66
D <sub>x</sub> (g.cm <sup>-3</sup> ):	4.71
μ (Mo Kα) (cm <sup>-1</sup> ):	215.6
F(000):	1404

Tabla IV.11

Coordenadas atómicas y factores de agitación térmica isotrópica equivalentes para átomos de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ . Las desviaciones típicas se expresan entre paréntesis.

Atomo	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Pr1	0.0819(1)	0.15682(9)	0	0.72(3)
Pr2	0.5835(3)	0.05301(9)	-0.08724(6)	0.71(3)
Se1	0.0709(3)	-0.0937(2)	-0.1410(1)	0.69(5)
Se2	0.5792(3)	-0.1724(2)	-0.2387(1)	1.16(6)
Se3	0.0633(3)	0.3756(2)	0.1479(1)	1.30(6)
Se4	0.5659(2)	0.3474(2)	0.0512(1)	0.63(5)
O1	0.235(2)	0.032(2)	-0.1048(7)	1.4(2)
O2	-0.099(2)	-0.076(1)	-0.0725(6)	1.0(2)
O3	0.140(2)	-0.277(2)	-0.1166(8)	1.4(2)
O4	0.156(2)	-0.210(1)	-0.1557(7)	1.0(2)
O5	0.684(2)	0.005(2)	-0.2218(7)	1.8(2)
O6	0.371(3)	-0.088(2)	-0.2725(9)	2.7(3)
O7	-0.173(2)	0.335(2)	0.1782(8)	1.4(2)
O8	0.028(2)	0.419(1)	0.0655(6)	0.7(2)
O9	0.141(2)	0.189(2)	0.1385(8)	1.7(2)
O10	0.635(2)	0.492(2)	0.0294(8)	1.6(2)
O11	0.732(2)	0.181(2)	0.0211(7)	1.0(2)
O12	0.405(2)	0.286(2)	-0.0153(6)	0.9(2)

Tabla IV.12

Posiciones atómicas y factores de agitación térmica isotrópica para los átomos de hidrógeno en  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .

Atomo	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
H6	0.342	-0.120	-0.320	3.9
H7	-0.181	0.359	0.228	3.9

Tabla IV.13

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más importantes en  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ . Las desviaciones típicas se encuentran entre paréntesis.

Distancias			
Pr1-O1	2.49 (1)	Se1-O1	1.71 (1)
Pr1-O2	2.70 (1)	Se1-O2	1.77 (1)
Pr1-O2 <sup>a</sup>	2.62 (1)	Se1-O3	1.67 (1)
Pr1-O3 <sup>3</sup>	2.77 (1)	S2-O4	1.67 (1)
Pr1-O8	2.54 (1)	Se2-O5	1.68 (2)
Pr1-O8 <sup>b</sup>	2.47 (1)	Se2-O6	1.57 (2)
Pr1-O9	2.68 (1)	Se3-O7	1.79 (1)
Pr1-O10 <sup>c</sup>	2.49 (1)	Se3-O8	1.62 (1)
Pr1-O11 <sup>d</sup>	2.50 (1)	Se3-O9	1.67 (1)
Pr1-O12	2.53 (1)	Se4-O10	1.67 (2)
		Se4-O11	1.68 (1)
		Se4-O12	1.71 (2)
Pr2-O1	2.49 (1)	O1-O2	2.59 (2)
Pr2-O2 <sup>c</sup>	2.50 (1)	O1-O3	2.67 (2)
Pr2-O3 <sup>f</sup>	2.48 (1)	O2-O3	2.52 (2)
Pr2-O4	2.69 (1)	O4-O5	2.49 (2)
Pr2-O4 <sup>f</sup>	2.47 (1)	O4-O6	2.65 (2)
Pr2-O5	2.68 (1)	O5-O6	2.53 (2)
Pr2-O10 <sup>c</sup>	2.74 (1)	O7-O8	2.66 (2)
Pr2-O11	2.55 (1)	O7-O9	2.64 (2)
Pr2-O12	2.69 (1)	O8-O9	2.50 (2)
Pr2-O12 <sup>c</sup>	2.62 (1)	O10-O11	2.69 (2)
		O10-O12	2.51 (2)
		O11-O12	2.56 (2)
		O1-O10 <sup>c</sup>	2.73 (2)
		O2-O8 <sup>b</sup>	2.67 (2)
		O3-O11 <sup>c</sup>	2.79 (2)
		O10-O12 <sup>f</sup>	2.61 (2)
		O6-O7 <sup>i</sup>	2.66 (2)
		O7O5 <sup>g</sup>	2.53 (2)
		O2-O3 <sup>a</sup>	2.65 (2)
		O2O12 <sup>b</sup>	2.68 (2)
		O4-O12 <sup>c</sup>	2.72 (2)
Pr1-Pr2 <sup>d</sup>	3.979 (1)	O6-H6	0.96 (2)
Pr1-Pr1 <sup>a,b</sup>	4.3330 (6)	O7-H7	0.97 (1)
Pr1-Pr2	3.999 (1)		
Pr2-Pr2 <sup>c,f</sup>	4.3363 (6)		

Tabla IV.13 (continuación)

Angulos			
O6-H6-O7 <sup>i</sup>	111(1)	O1-Se1-O2	93.6(6)
O7-H7-O5 <sup>g</sup>	134(1)	O1-Se1-O3	104.9(7)
		O2-Se1-O3	93.9(6)
		O4-Se2-O5	95.8(7)
		O4-Se2-O6	101.4(8)
		O5-Se2-O6	94.7(8)
		O7-Se3-O8	102.2(69)
		O7-Se3-O9	99.4(7)
		O8-Se3-O9	99.0(7)
		O10-Se3-O11	107.0(7)
		O10-Se3-O12	96.2(7)
		O11-Se3-O12	98.4(6)

Códigos de simetría:

$a = -x, 1/2+y, z;$        $b = -x, y-1/2, z;$        $c = 1-x, y-1/2, z$   
 $d = x-1, y, z;$        $e = 1+x, y, z;$        $f = 1-x, 1/2+y, z$   
 $g = x-1, 1/2-y, 1/2+z;$        $h = -x, -y, 1/2+z;$        $i = -x, -y, z-1/2$

En cada unidad asimétrica de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$  existen dos átomos de praseodimio y cuatro de selenio no equivalentes. Ambos átomos de praseodimio se coordinan a diez oxígenos, dando lugar a un tetradecaedro o, lo que es lo mismo, un cubo biapuntado en cis, ligeramente distorsionado. En la figura IV.16 se representa este poliedro de coordinación, y en la IV.17 concretamente el entorno de coordinación correspondiente a Pr2, donde puede verse que el átomo de praseodimio se sitúa en un cubo cuyos vértices están ocupados por los átomos O1, O4, O10c, O12c, O2e, O4f, O5 y O11, siendo los oxígenos O3f y O12 los átomos que apuntan el poliedro. Las distancias Pr-O oscilan entre 2.47 y 2.77 Å, con un valor medio de 2.58 Å, tanto para el Pr1 como para el Pr2 (Tabla IV.13).

Los cuatro átomos de selenio, por su parte, se coordinan a tres oxígenos, dando lugar al poliedro de coordinación clásico de Se(IV), esto es, un tetraedro en el que uno de sus vértices estará ocupado por el par no enlazado (E) asociado a este catión. Las distancias medias Se-O oscilan entre 1.68 Å, para el Se4, hasta 1.72 Å, para el Se1 (Tabla IV.13).

Los átomos de selenio no se unen entre sí compartiendo vértices o aristas comunes, no obstante juegan un papel muy importante y original en la construcción de la estructura de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ , que se discutirá más adelante. Por el contrario, los poliedros de praseodimio se unen entre sí compartiendo aristas comunes, de átomos equivalentes según la dirección [010] (Pr1-O2O8-Pr1--- y Pr2-O4O12-Pr2---) dando lugar a cadenas a cotas  $x \approx 0$  y  $x \approx \frac{1}{2}$ , respectivamente. Estas cadenas se interconectan en la dirección [100], gracias a la existencia de caras comunes entre poliedros de praseodimios no equivalentes (---Pr1-O10O10cO12-Pr2O2eO3bO11-Pr1e---), formándose capas infinitas muy densas paralelas al plano (001), a niveles  $z \approx 0$  y  $z \approx \frac{1}{2}$  (Figuras IV.18 y IV.19).

Los grupos selenitos, constituidos por los Se1 y Se4, se enlazan a las capas infinitas paralelas al plano (001) de Pr-O, uniendo átomos de praseodimio equivalentes y no equivalentes. En este sentido, los Se1 se unen a dos Pr1 a través de aristas comunes O1O2 y O2O3 (biquelación), dando lugar a cadenas que se desarrollan infinitamente a lo largo de la dirección [010] (Figura IV.20). Análogamente, el Se4 es biquelante con respecto al Pr2, a través de aristas O11O12 y O10O12 comunes, dando lugar a una cadena idéntica a la descrita anteriormente para el Se1 (Figura IV.21). Además, y como se puede apreciar en las figuras IV.20 y IV.21, los Se1 y Se4 comparten, simultáneamente, todos sus vértices con Pr2 y Pr1, respectivamente, enlazando ambas

cadenas y construyendo la organización bidimensional, anteriormente comentada, paralela al plano (001) que se encuentra representada en las figuras IV.19 y IV.20.

Los grupos hidrogenoselenito, formados por los Se2 y Se3, se unen únicamente a Pr2 y Pr1, respectivamente, a través de aristas comunes, es decir, son monoquelatantes pero además, uno de los oxígenos de estas aristas, se une a un Pr equivalente más: por ejemplo, el Se3 comparte una arista, O8O9, con Pr1, y además el O8 se coordina con Pr1a (Figura IV.22). En este sentido los Se2 y Se3, al igual que los Se1 y Se4, contribuyen a la cohesión y estabilidad de las capas. Además, los OH de estos grupos forman dos enlaces de hidrógeno entre capas adyacentes, en la dirección [001], concretamente O6-H6-O7 y O7-H7-O5, según se representa en la figura IV.23. Estas interacciones aseguran la estabilidad del esqueleto tridimensional de esta estructura, cuyo carácter es netamente bidimensional.

Uno de los hechos más interesantes encontrados en la estructura de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ , es la existencia de grupos  $\text{SeO}_3^{2-}$  que son tres veces monodentados y dos bidentados, simultáneamente, hecho nunca encontrado hasta el momento. Por lo tanto, estos grupos unen cinco centros metálicos, dando lugar a la presencia de distancias relativamente cortas Pr-Pr (Tabla IV.13), lo cual permite suponer que este material pueda presentar interesantes propiedades magnéticas, como acoplamientos antiferromagnéticos, que lo hacen digno de un estudio de su comportamiento magnético en profundidad, actualmente en curso.

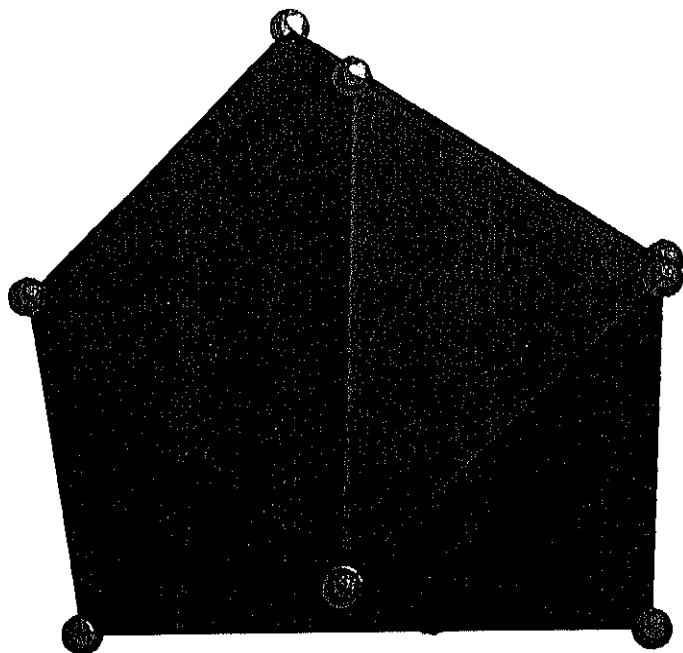


Figura IV.16

Poliedro de coordinación de los átomos de Pr en  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .

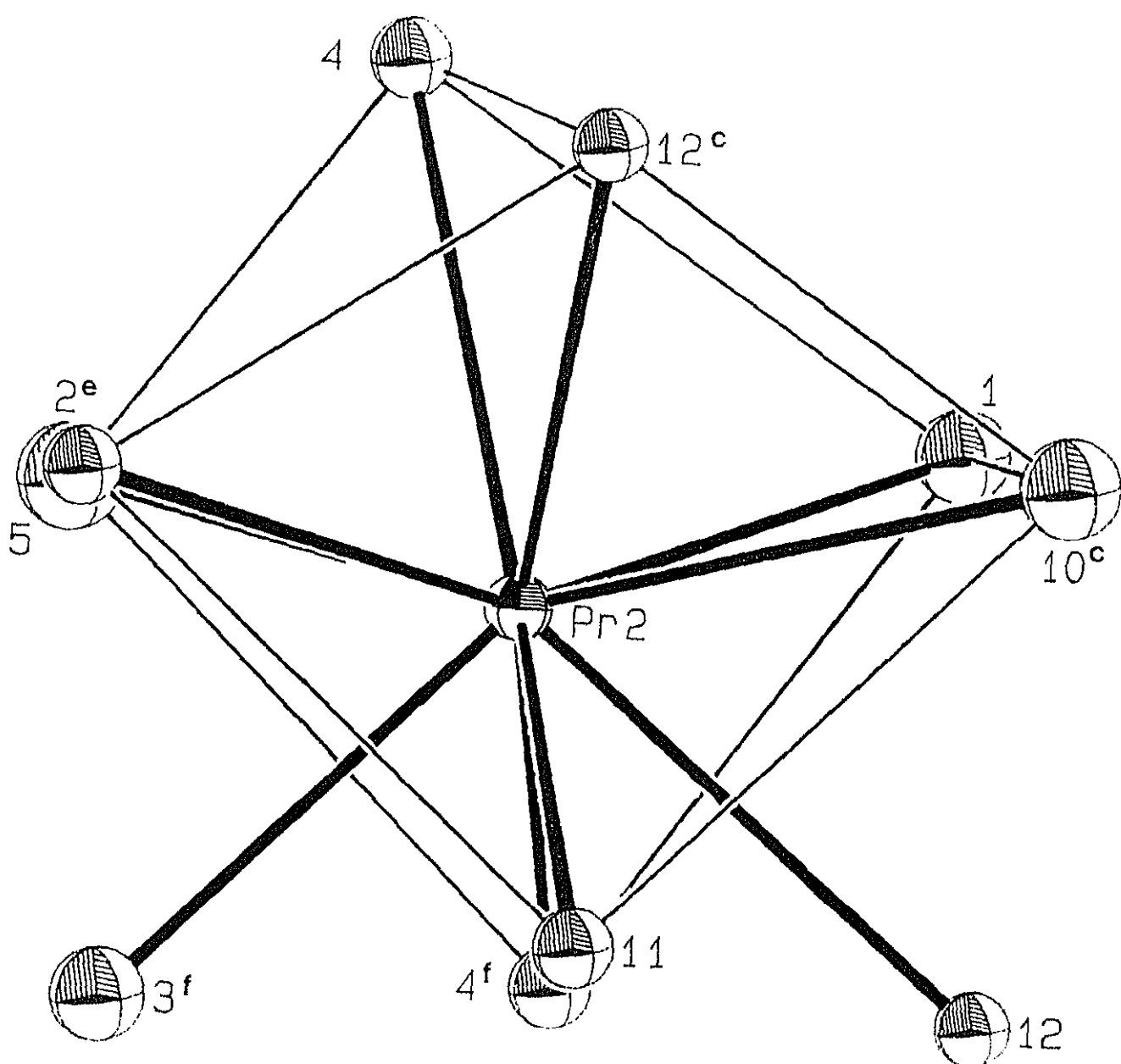


Figura IV.17

Entorno de coordinación de  $\text{Pr}_2$  en  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .



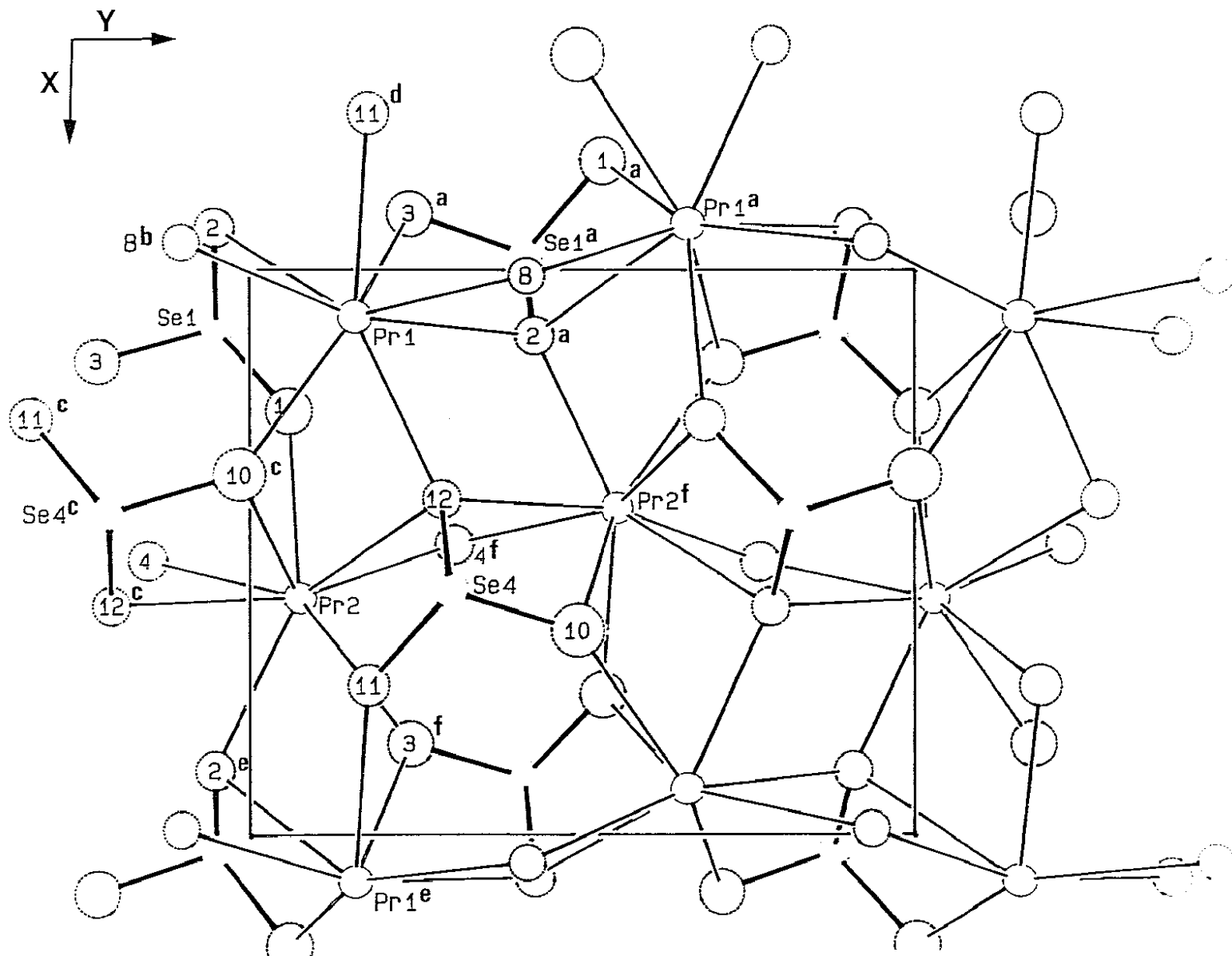


Figura IV.18

Proyección en el plano (001) de las capas bidimensionales en  
 $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .

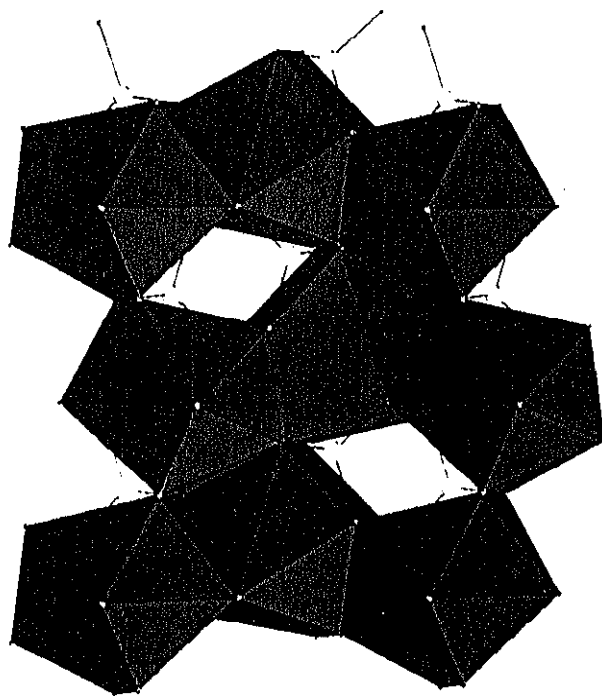


Figura IV.19

Representación de una capa bidimensional de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .

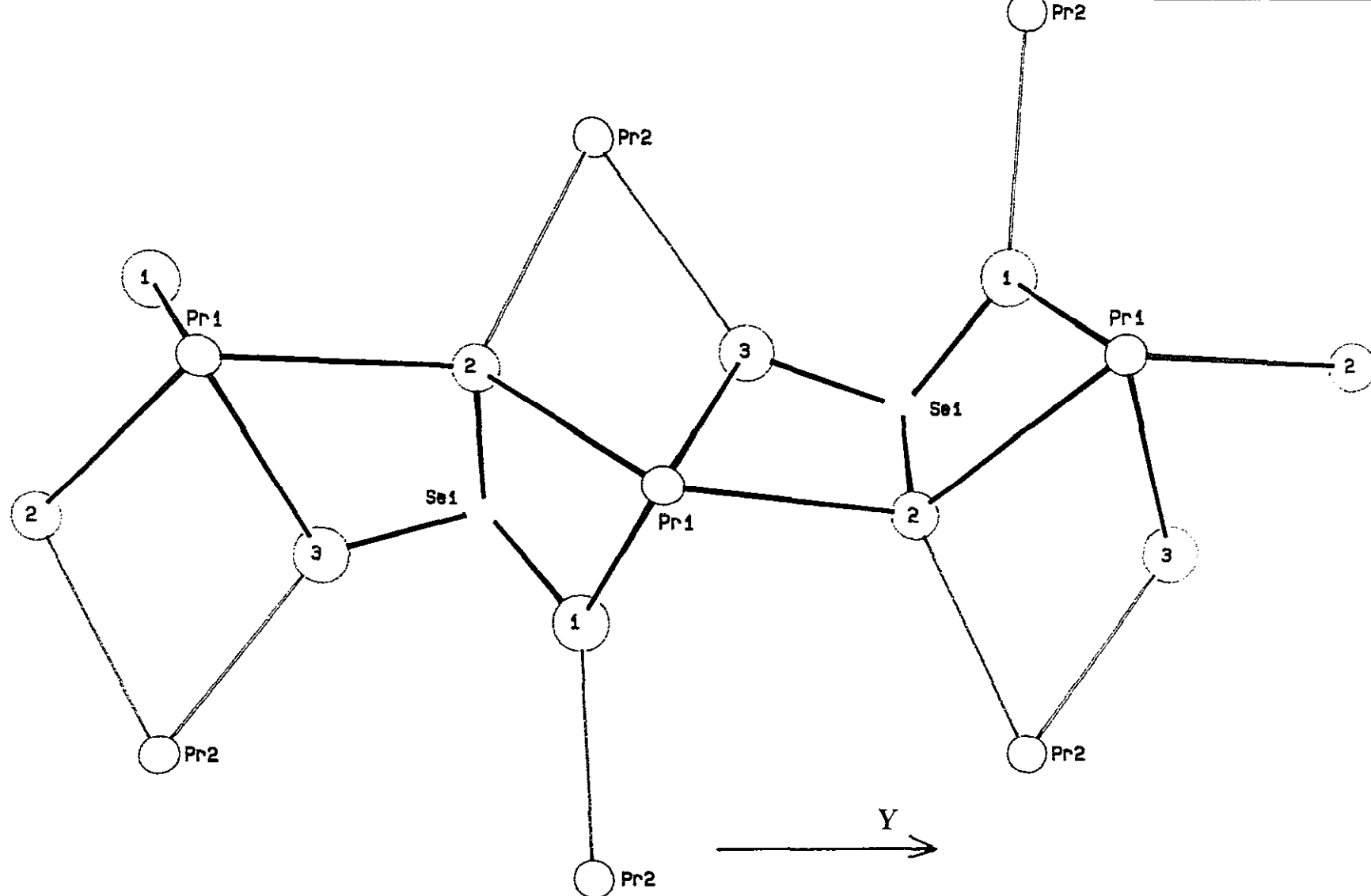


Figura IV.20

Acción biquelataante de los Se1 frente a los Pr1 en  
 $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .

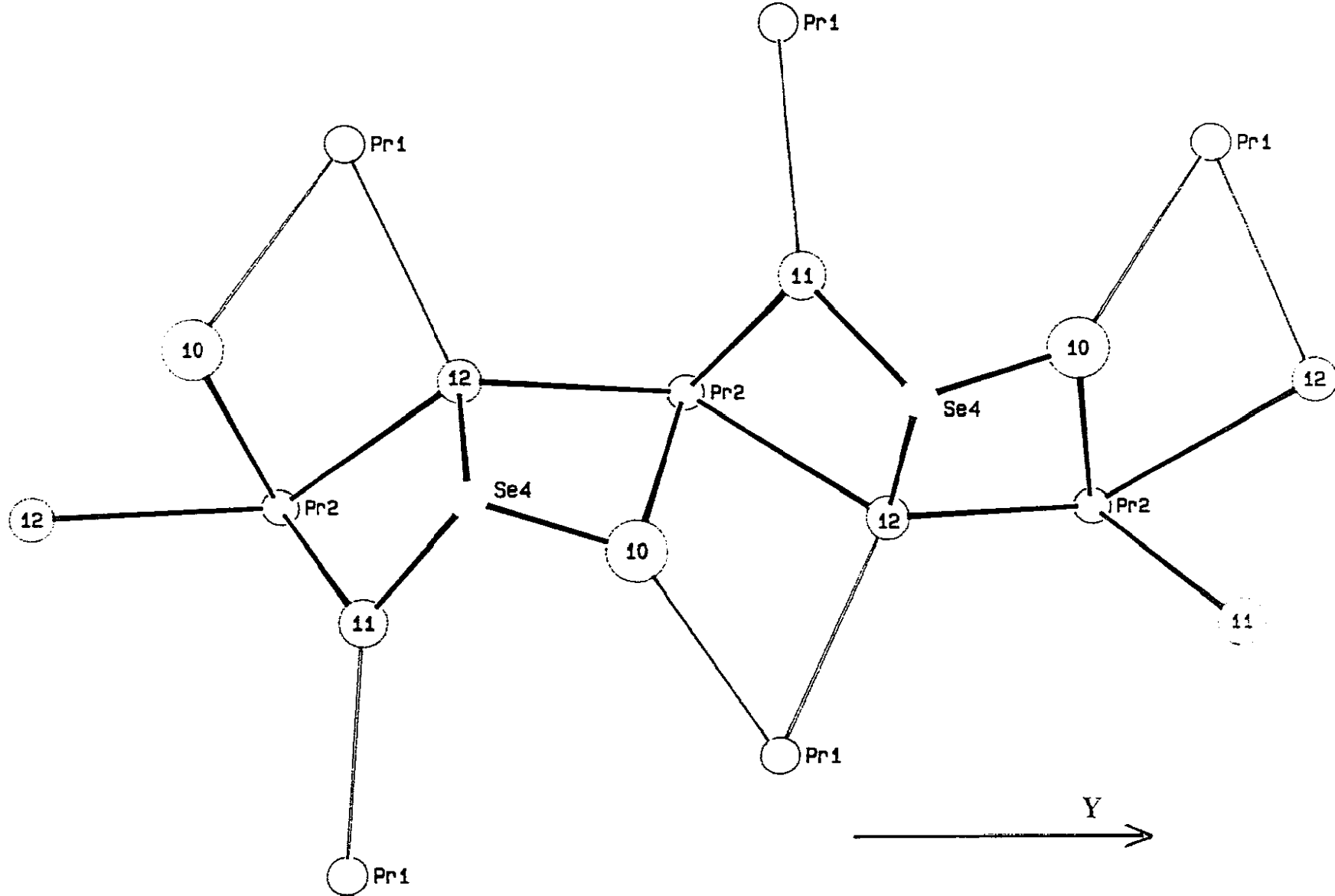


Figura IV.21

Cadenas infinitas con los Se4 biqelantes con respecto a los Pr2.

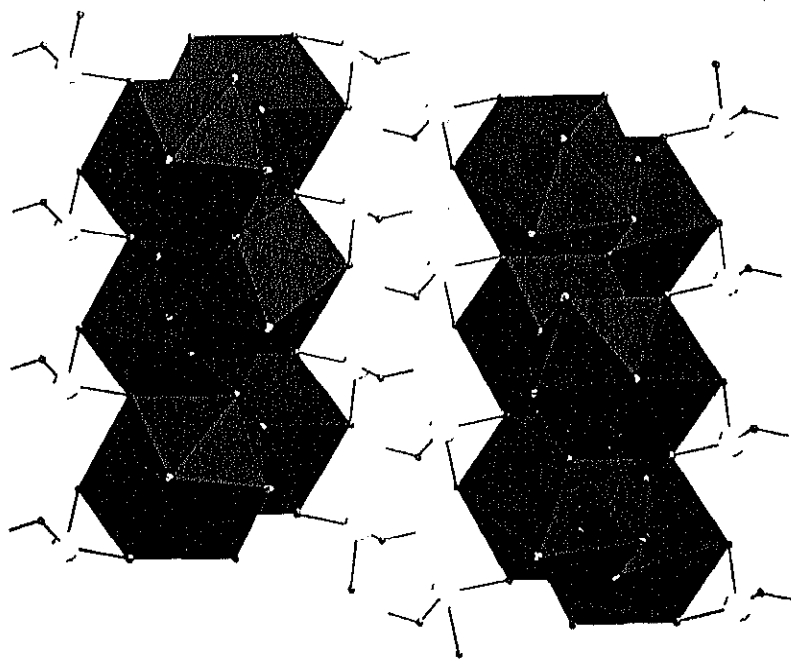


Figura IV.22

Representación de las capas a las que se unen los grupos hidrogenoselenito en  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .

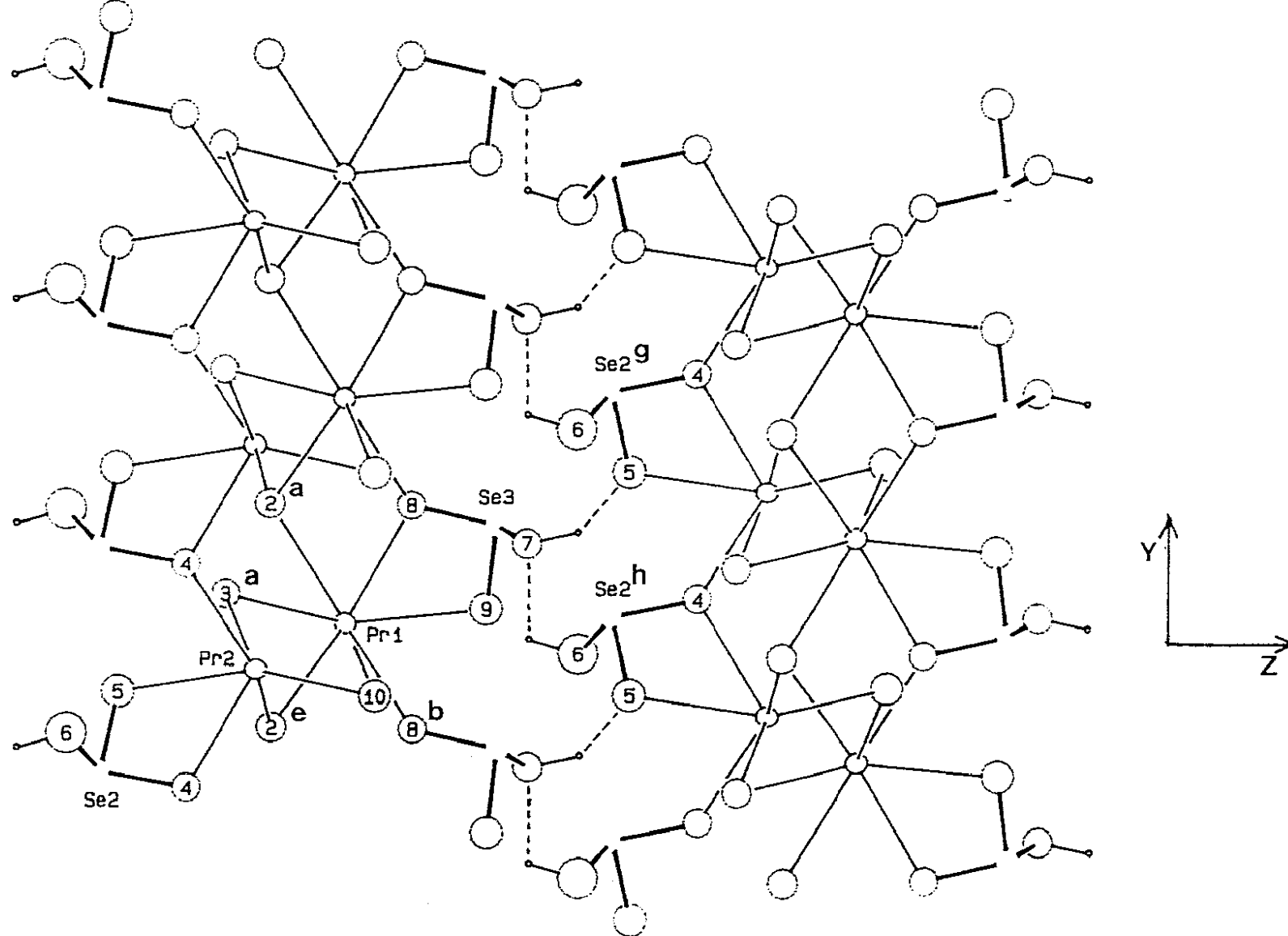


Figura IV.23

Proyección de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$  en el plano (100), con indicación de los enlaces de hidrógeno existentes.

## IV.2. Fases anhidras.

Todas las fases anhidras se han preparado según el método descrito anteriormente (apartado III.1.a o III.3.b), utilizando la técnica de reacción en estado sólido, a vacío y calentando a diferentes temperaturas, o mediante reacciones de descomposición térmica al aire.

### IV.2.a. $\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

Una vez que se ha obtenido en forma de polvo microcristalino, como fase única, la muestra de composición  $\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  (Tabla III.1), se ha llevado a cabo su estudio y caracterización mediante diferentes técnicas físico-químicas, tales como: análisis químico, análisis térmico gravimétrico y diferencial, espectroscopía de absorción en el infrarrojo, medidas picnométricas de densidad y caracterización estructural por difracción de rayos X en polvo.

#### IV.2.a.i. Análisis químico.

La fórmula exacta de este compuesto se ha determinado aplicando la técnica de análisis químico ICP, determinando la relación estequiométrica entre cada uno de los elementos que forman el compuesto (Tabla IV.14).

**Tabla IV.14**

Análisis químico de la muestra de  $\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

Elemento	Análisis %	
	Observado	Calculado
Se	36.9	39.8
La	37.8	36.7
O <sup>a</sup>	25.3	23.5

a = Calculado por diferencia.

#### IV.2.a.ii. Análisis térmico.

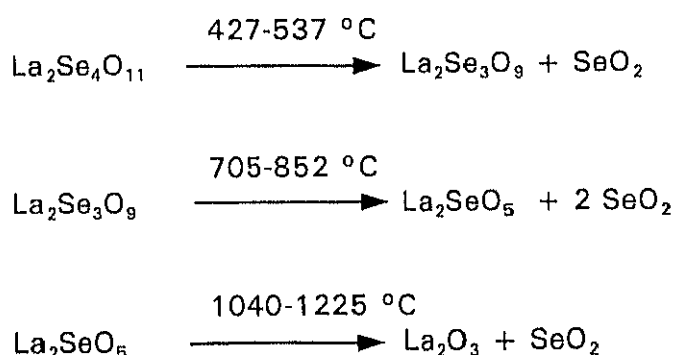
La muestra se ha estudiado mediante la aplicación de esta técnica, tal y como se ha

descrito en el apartado II.2. En la figura IV.24 se encuentran representadas las curvas de análisis térmico gravimétrico (TG) y diferencial (ATD) del compuesto  $\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ . Como puede verse, existen tres caídas correspondientes a diferentes pérdidas de  $\text{SeO}_2$ , obteniéndose, como producto final después de un calentamiento prolongado a  $1225^\circ\text{C}$ , un residuo que al analizarlo por difracción de rayos X, se comprobó que se trataba de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , coincidiendo con los cálculos teóricos de las diferentes pérdidas de masa correspondientes a dióxido de selenio.

En efecto, de entre todas las etapas del análisis térmico, se puede observar como en la primera, comprendida entre  $427$  y  $537^\circ\text{C}$ , encontramos una pérdida de  $13.7\%$  en masa que corresponde a la pérdida de un mol de  $\text{SeO}_2$  (pérdida teórica  $14.4\%$ ), dando lugar al compuesto de estequiometría  $\text{La}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ . Un segundo salto que se produce en el intervalo de temperaturas de  $705$  a  $852^\circ\text{C}$ , puede atribuirse a una pérdida de dos moles de  $\text{SeO}_2$ , obteniéndose como producto final de esta etapa una fase única, de composición  $\text{La}_2\text{SeO}_5$  ( $33.7\%$  pérdida de masa teórica,  $30\%$  pérdida de masa experimental). Por último, la tercera caída, en la cual se produce la eliminación total del  $\text{SeO}_2$  que contenía el producto obtenido en la etapa anterior, se observa que no está tan bien definida como las otras dos, y que en realidad corresponde a dos procesos solapados que no se han podido resolver. De forma global, este proceso corresponde a la degradación total de la fase  $\text{La}_2\text{SeO}_5$ , con una pérdida de masa experimental del  $24\%$  frente a una pérdida teórica del  $25.4\%$ .

En la curva de análisis térmico diferencial (Figura IV.24), aparecen tres efectos endotérmicos, asociados a cada una de las eliminaciones de dióxido de selenio observadas en TG y que acaban de ser descritas.

En resumen, la degradación térmica de  $\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  se puede esquematizar como:





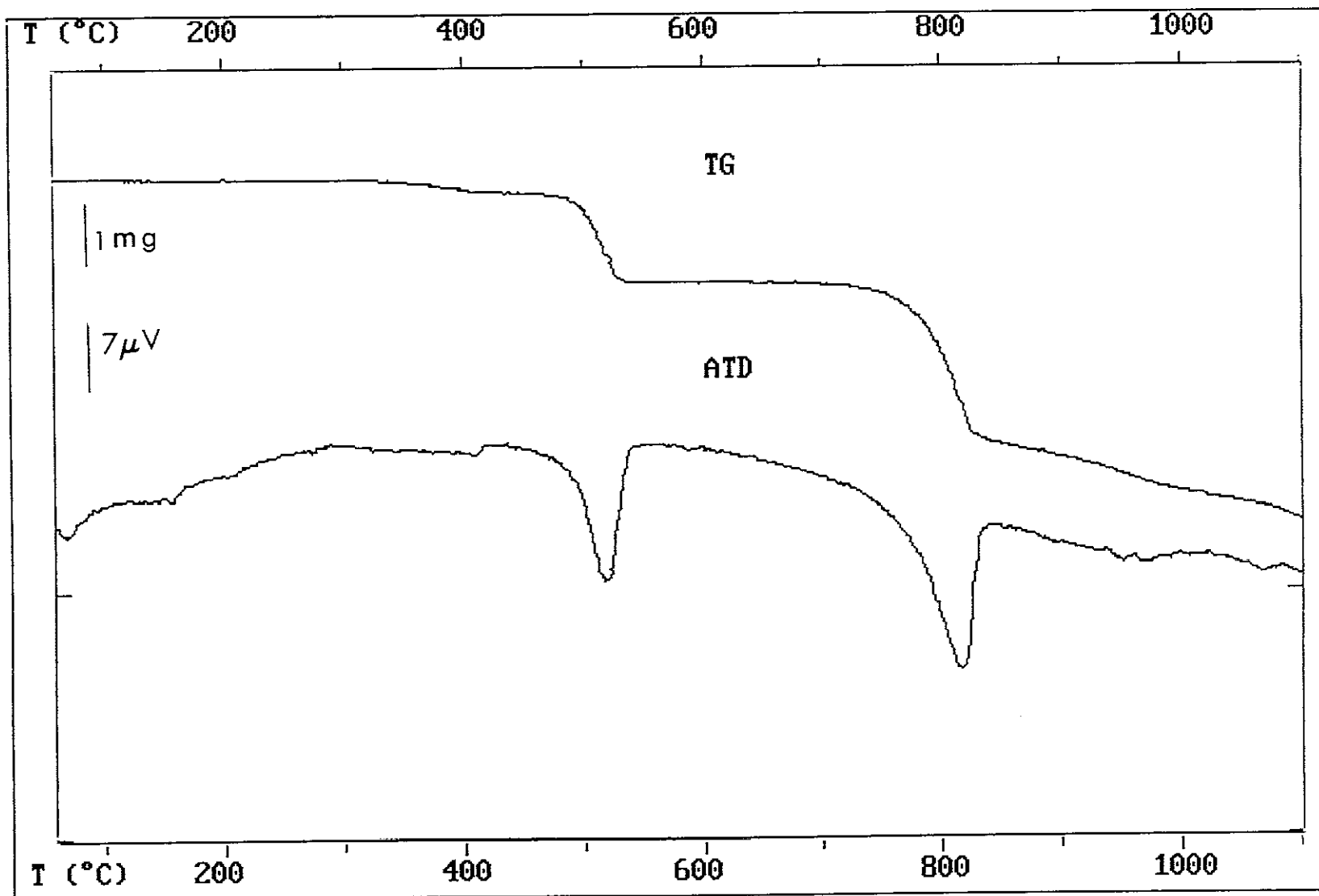


Figura IV.24

Curvas de análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD) del compuesto  $\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

El estudio y caracterización de los compuestos  $\text{La}_2\text{Se}_3\text{O}_9$  y  $\text{La}_2\text{SeO}_5$  se describe más adelante.

#### IV.2.a.iii. Espectroscopía infrarroja.

Al analizar el espectro de absorción en el infrarrojo del compuesto  $\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ , se observan numerosas bandas bien definidas, de entre las que cabe destacar las correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{Se-O})$  en la zona comprendida entre  $650$  y  $860\text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, es fácil apreciar la existencia de las bandas  $\nu(\text{Se-O-Se})$  a  $460$  y  $476\text{ cm}^{-1}$ , así como las  $\nu(\text{O-Se-O})$  a  $364$  y  $416\text{ cm}^{-1}$  [15] (Figura IV.25).

#### IV.2.a.iv. Estudio por difracción de rayos X.

La fase  $\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  se ha estudiado aplicando la técnica de difracción de rayos X, por el método de polvo microcristalino. A partir de su diagrama de difracción, representado en la figura IV.26, se han calculado los datos de espaciados reticulares, intensidades relativas e índices de Miller que se recogen en la tabla IV.15.

Este compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, con el grupo espacial más probable  $P2_1/m$  n° 10, con unos parámetros de celdilla de  $a = 17.39(1)$ ,  $b = 7.402(1)$ , y  $c = 8.399(5)\text{ Å}$ , y con un valor de  $\beta = 101.21(6)^\circ$ , determinados mediante el programa de cálculo TREOR-4 [70] y refinados por mínimos cuadrados. El volumen de la celdilla unidad es de  $1060(2)\text{ Å}^3$ , la cual contiene cuatro pesos fórmula.

El perfecto acuerdo entre los datos de la densidad cristalográfica y de la determinada por métodos experimentales ( $D_x = 4.7$ ,  $D_e = 4.8\text{ g.cm}^{-3}$ ) permite comprobar la bondad de los parámetros cristalográficos obtenidos.

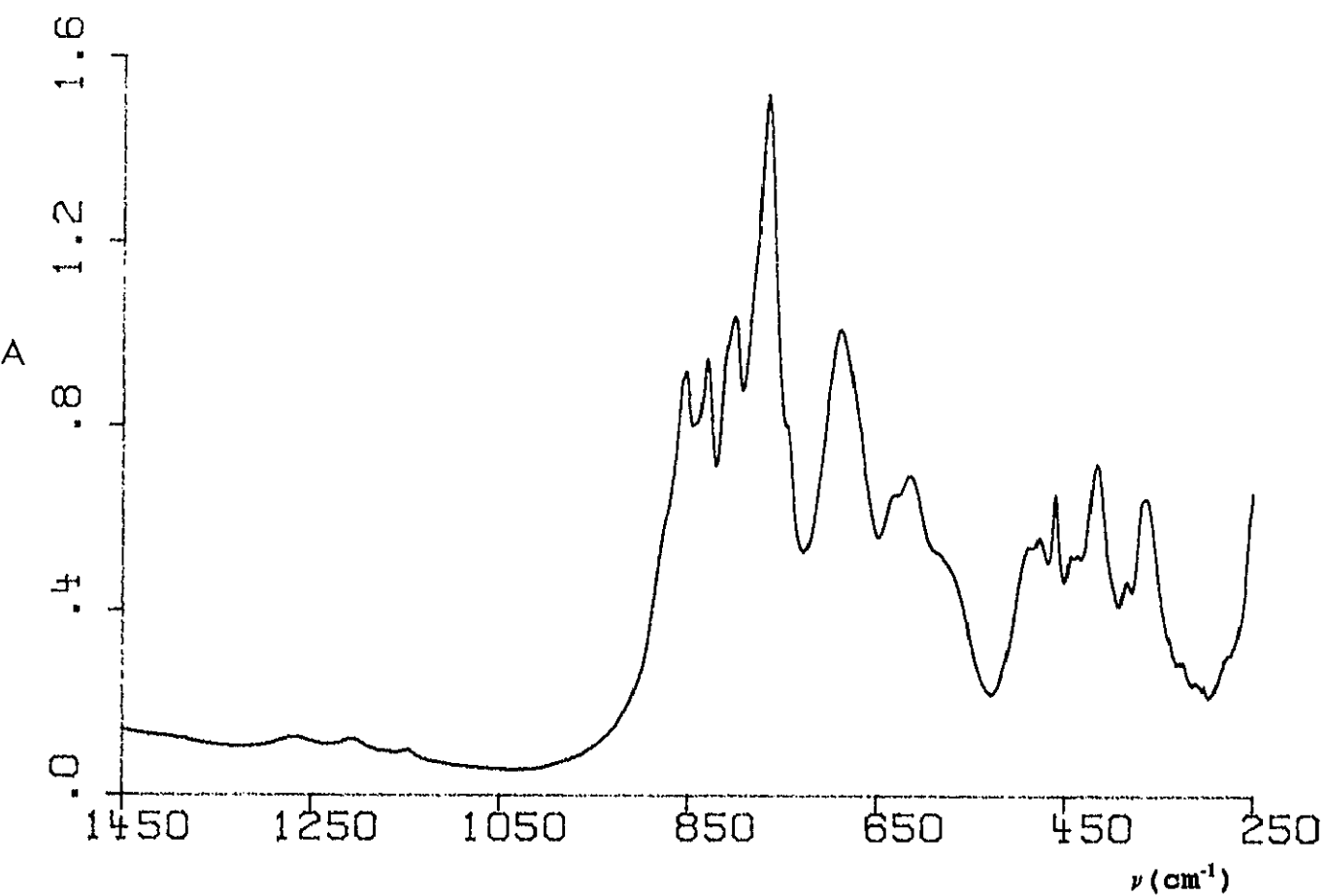
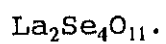


Figura IV.25

Espectro de absorción en el infrarrojo de la muestra



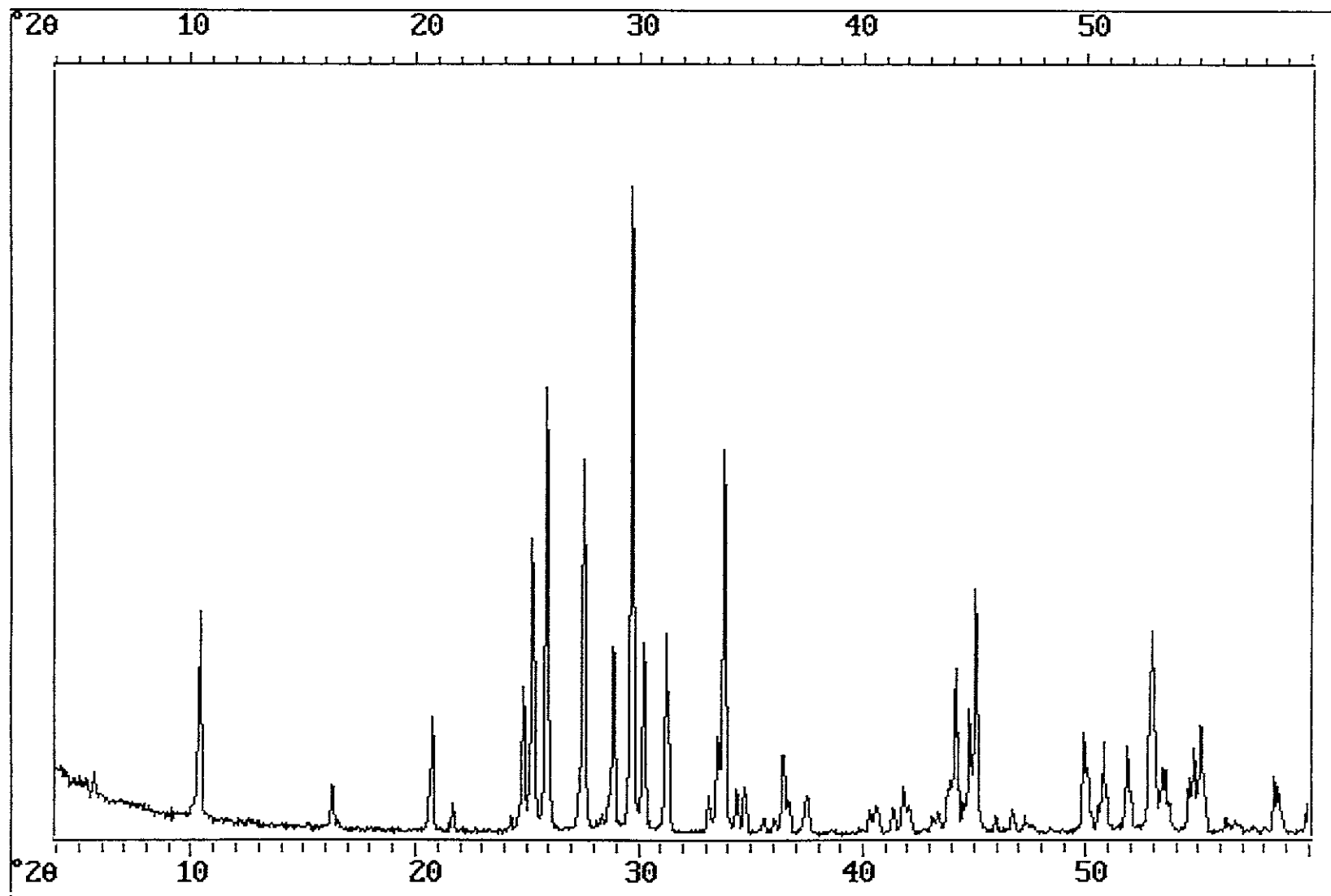


Figura IV.26

Diagrama de difracción de rayos X del compuesto  $\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

Tabla IV.15

Espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ), índices de Miller, e intensidades relativas de la muestra  $\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
2	0	0	8.53	8.51	35
2	0	1	5.42	5.44	8
4	0	0	4.26	4.28	18
0	0	2	4.12	4.10	5
0	1	2	3.59	3.58	23
4	0	1	3.52	3.52	46
2	0	2	3.45	3.44	69
2	2	-1	3.23	3.24	58
5	1	0	3.098	3.091	29
3	2	-1	3.010	3.006	100
5	0	1	2.956	2.958	30
6	0	-1	2.865	2.862	31
4	0	2	2.712	2.703	7
6	1	-1	2.672	2.677	16
6	1	0	2.654	2.652	60
3	2	-2	2.615	2.610	7
6	0	-2	2.587	2.584	8
4	2	-2	2.464	2.465	12
6	1	1	2.402	2.400	7
1	2	-3	2.232	2.238	4
7	0	1	2.222	2.225	5
4	2	2	2.187	2.186	5
8	0	-1	2.169	2.160	8
0	0	4	2.060	2.066	9
3	3	-2	2.052	2.051	26
7	2	0	2.036	2.033	20
4	3	1	2.020	2.024	15
4	0	-4	2.014	2.012	38
3	0	4	1.826	1.826	16
2	2	-4	1.825	1.827	9
8	2	-2	1.803	1.804	6
0	2	4	1.799	1.798	14
8	0	2	1.759	1.753	14
5	2	3	1.733	1.730	32
9	2	-1	1.712	1.714	14
10	0	0	1.706	1.705	11
2	4	-2	1.681	1.676	14
3	0	-5	1.672	1.677	10
9	2	-2	1.666	1.665	17
0	3	4	1.581	1.579	9
5	1	-5	1.575	1.577	6

#### IV.2.b. $\text{Pr}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

A partir de cristales del compuesto hidrogenado de  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$  se ha obtenido, en forma de monocristal, un material de composición  $\text{Pr}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ , mediante el método operatorio que se describe a continuación: subida de la temperatura a  $10^\circ\text{.h}^{-1}$ , hasta alcanzar el valor de  $400^\circ\text{C}$ , mantenimiento constante de este valor durante cinco días, y posterior bajada de la temperatura a  $5^\circ\text{.h}^{-1}$ , hasta llegar a la temperatura ambiente. Este proceso se efectuó al aire. Hay que resaltar que la obtención de este compuesto sólo ha sido factible por este método, ya que mediante síntesis directa, aunque ensayada (apartado III.1.a), siempre se llega al material menos rico en selenio,  $\text{Pr}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$ .

##### IV.2.b.i. Espectroscopía infrarroja.

El espectro de absorción en el infrarrojo de la muestra  $\text{Pr}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  no permite realizar una asignación clara de las bandas según la bibliografía conocida [15], por lo que no se ha considerado su análisis en este trabajo.

##### IV.2.b.ii. Estudio por difracción de rayos X.

En la figura IV.27 se observa el diagrama de difracción de rayos X de  $\text{Pr}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ . Los datos de espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas y asignación de índices de Miller para este compuesto, se recogen en la tabla IV.16.

**Tabla IV.16**

Datos de difracción de rayos X del compuesto de  $\text{Pr}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
4	0	0	8.8	9.3	100
0	0	2	3.48	3.48	11
7	2	0	3.17	3.16	19
9	1	-1	3.127	3.127	14
7	2	-1	2.887	2.888	31
12	1	0	2.7280	2.7283	8
9	2	1	2.6064	2.6063	7
14	1	0	2.3738	2.3735	46
11	1	-2	2.2533	2.2533	7
8	1	3	1.9840	1.9840	7
13	2	-2	1.8857	1.8857	6

Se ha realizado un estudio previo, por difracción de rayos X por el método del cristal único, utilizando para ello uno de los pequeños monocristales obtenidos según el método descrito anteriormente. Así, se ha deducido que este material cristaliza en el sistema monoclinico, con el grupo espacial más probable  $P2_1/m$  (nº 11), y cuyos parámetros de celdilla son:  $a = 34.71(2)$ ,  $b = 8.227(9)$ ,  $c = 6.967(5)$  Å y  $\beta = 90.21(5)^\circ$ , con 4 pesos fórmula por celdilla unidad. El volumen tiene un valor de  $1989(9)$  Å<sup>3</sup>.

Para llevar a cabo la determinación completa de la estructura, será necesario la obtención de cristales de tamaño superior, cuyo crecimiento se está llevando a cabo actualmente.

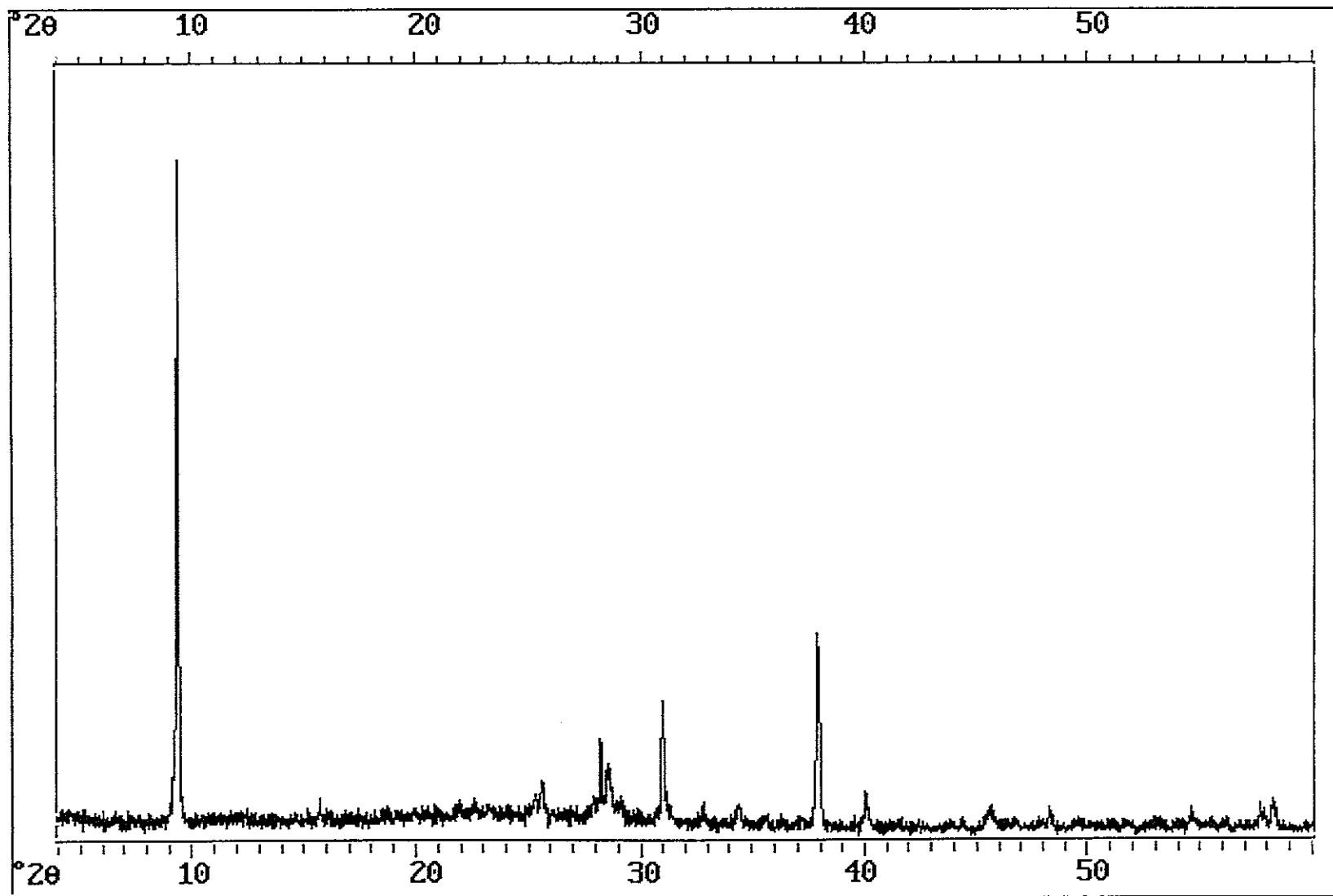


Figura IV.27

Diagrama de difracción de rayos X del compuesto  $\text{Pr}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .



#### IV.2.c. $R_2Se_4O_{11}$ , $R = Gd, Dy$ y $Ho$ .

Se han obtenido en forma de polvo microcristalino, tres fases únicas, de composición  $R_2Se_4O_{11}$ , donde  $R$  es  $Gd$ ,  $Dy$  y  $Ho$  respectivamente, (Tabla III.1). Todas ellas se han estudiado aplicando las técnicas que se describen a continuación.

##### IV.2.c.i. Análisis químico.

A partir de los análisis químicos, obtenidos mediante la técnica ICP, se ha determinado la relación estequiométrica de los diferentes elementos en los compuestos  $R_2Se_4O_{11}$ . Para ello se ha realizado el análisis químico del compuesto de disprosio, el cual se ha tomado como representativo de toda la serie. En la tabla IV.17 se recogen los resultados de dicho análisis, observándose un perfecto acuerdo entre los datos calculados y experimentales.

**Tabla IV.17**

Análisis químico de  $Dy_2Se_4O_{11}$ .

Elemento	Análisis %	
	Observado	Calculado
Se	38.0	38.6
Dy	39.5	39.8
O <sup>a</sup>	22.5	21.6

a= Calculado por diferencias.

##### IV.2.c.ii. Análisis térmico.

Se han estudiado las muestras aplicando la técnica de análisis térmico diferencial y termogravimétrico, tal y como se ha descrito anteriormente en esta Memoria. En la figura IV.28 se observan las curvas correspondientes a la fase  $Dy_2Se_4O_{11}$ , tomándose como ejemplo de esta familia de compuestos.

Como puede apreciarse en la curva TG, existen tres caídas, correspondientes a diferentes pérdidas de masa, en forma de dióxido de selenio, obteniéndose en todos los casos un residuo sólido, que se ha analizado por difracción de rayos X.

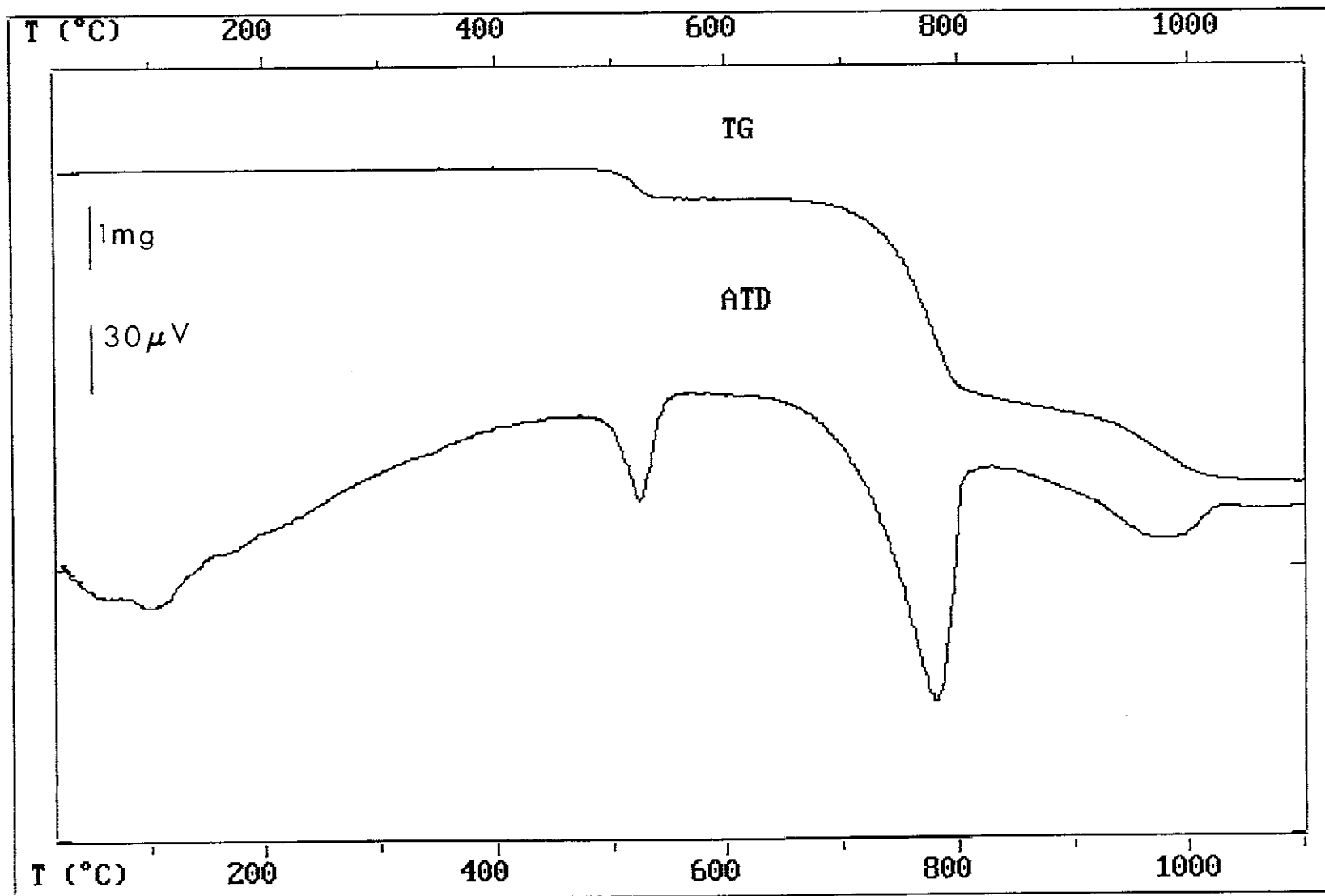


Figura IV.28

Curvas de análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD) del compuesto  $\text{Dy}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

La primera etapa corresponde a la pérdida de una molécula de  $\text{SeO}_2$ , dando lugar a los compuestos de fórmula general  $\text{R}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ . La segunda caída se atribuye a una pérdida de dos moléculas de  $\text{SeO}_2$ , obteniéndose los productos  $\text{R}_2\text{SeO}_5$ . Por último, el calentamiento progresivo de las muestras, hasta alcanzar una temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ , conduce a la pérdida del selenio restante y por lo tanto, a la obtención de un residuo que, analizado por difracción de rayos X, se identificó como el sesquióxido de la tierra rara correspondiente.

En resumen, el proceso general de descomposición de las fases  $\text{R}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  se puede describir mediante un esquema idéntico al indicado para el compuesto  $\text{La}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ , descrito en el apartado IV.2.a.ii de esta Memoria.

En la tabla IV.18, se recogen los datos de las distintas etapas de las descomposiciones térmicas de las fases de  $\text{R}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ). Como puede observarse, para los tres elementos existe muy poca diferencia entre la pérdida de masa real y la teórica. Estas pérdidas se llevan a cabo en los distintos intervalos de temperatura que se recogen en la tabla. En general se aprecia que la temperatura de comienzo de las diferentes etapas disminuye a medida que disminuye el radio iónico de la tierra rara.

**Tabla IV.18**

Descomposición térmica de las fases  $\text{R}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ .

Elemento	Pérdida % (masa)		Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )
	Real	Teórica	
Gd	14	14	501 - 588
	32	31	699 - 804
	24	20	918 - 1017
Dy	13	10	456 - 530
	31	38	644 - 785
	22	18	868 - 980
Ho	13	9	434 - 494
	31	26	623 - 772
	28	25	855 - 1005

En la curva de ATD (Figura IV.28) aparecen tres efectos endotérmicos, correspondientes a las diferentes etapas que se han mencionado anteriormente. Los dos primeros picos son muy intensos y bien definidos, mientras que el último parece indicar que estamos en presencia de varios procesos solapados.

El estudio de las fases  $R_2Se_3O_9$  y  $R_2SeO_5$ , donde  $R = Gd, Dy$  y  $Ho$ , se describirá más adelante.

#### IV.2.c.iii. Espectroscopía Infrarroja.

De entre todas las fases obtenidas de composición  $R_2Se_4O_{11}$ , donde  $R$  puede ser  $Gd, Dy$  y  $Ho$ , se ha tomado como ejemplo para hacer un espectro de absorción en el infrarrojo la muestra de  $Ho_2Se_4O_{11}$  (Figura IV.29). En él se pueden identificar unas bandas intensas comprendidas en la zona de  $710$  a  $895\text{ cm}^{-1}$ , asignables [15] a vibraciones del tipo  $\nu(\text{Se-O})$ , mientras que en la zona de  $585$  a  $440\text{ cm}^{-1}$  existen otras bandas correspondientes a  $\nu(\text{Se-O-Se})$ . Finalmente, a  $404$  y  $390\text{ cm}^{-1}$  aparecen una banda y un hombro, respectivamente, que pueden ser signados a tensiones  $\text{O-Se-O}$ .

#### IV.2.c.iv. Estudio por difracción de rayos X.

Las fases  $R_2Se_4O_{11}$ , donde  $R = Gd, Dy$  y  $Ho$ , se han estudiado por difracción de rayos X, método de polvo microcristalino. El diagrama de difracción de rayos X de la fase de  $Dy_2Se_4O_{11}$ , elegida como representativa de este grupo de compuestos, se muestra en la figura IV.30. A partir de los diagramas de difracción, se determinaron los valores de espaciados reticulares e intensidades relativas que se recogen en las tablas IV.19, IV.20 y IV.21, para los compuestos  $Gd_2Se_4O_{11}$ ,  $Dy_2Se_4O_{11}$  y  $Ho_2Se_4O_{11}$ , respectivamente.

Estos compuestos cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial más probable  $P2_1/m$  ( $n^\circ 11$ ), cuyos parámetros de celdilla, determinados según los programas de cálculo mencionados en el apartado II.3.a, junto al volumen puede observarse en la tabla IV.22. En cada celdilla unidad existen cuatro pesos fórmula.

El buen acuerdo existente entre los datos de densidad cristalográfica y la determinada por métodos experimentales, permite ratificar la fiabilidad de los parámetros cristalográficos que se han obtenido (Tabla IV.22).

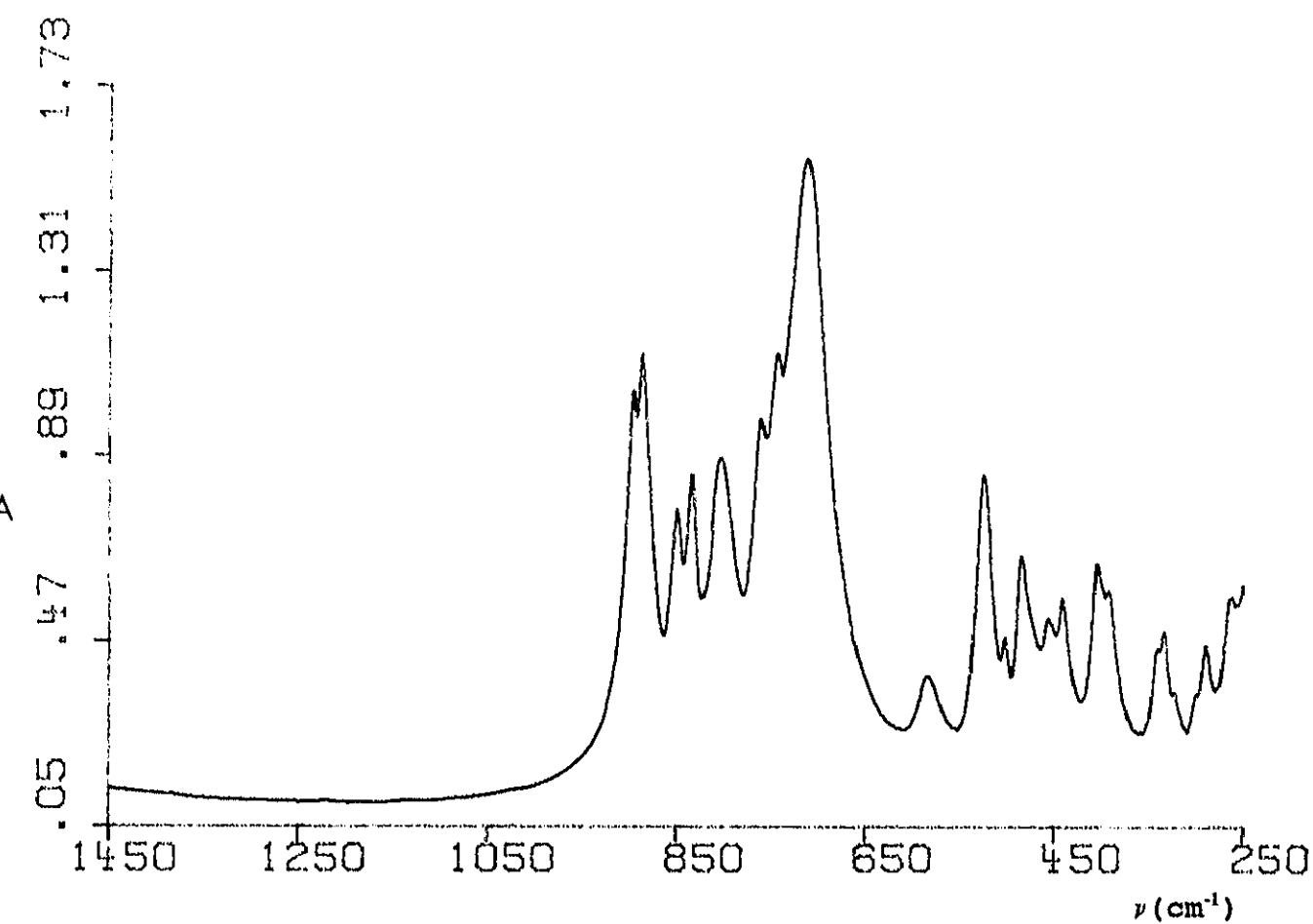
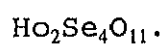


Figura IV.29

Espectro de absorción en el infrarrojo de la muestra



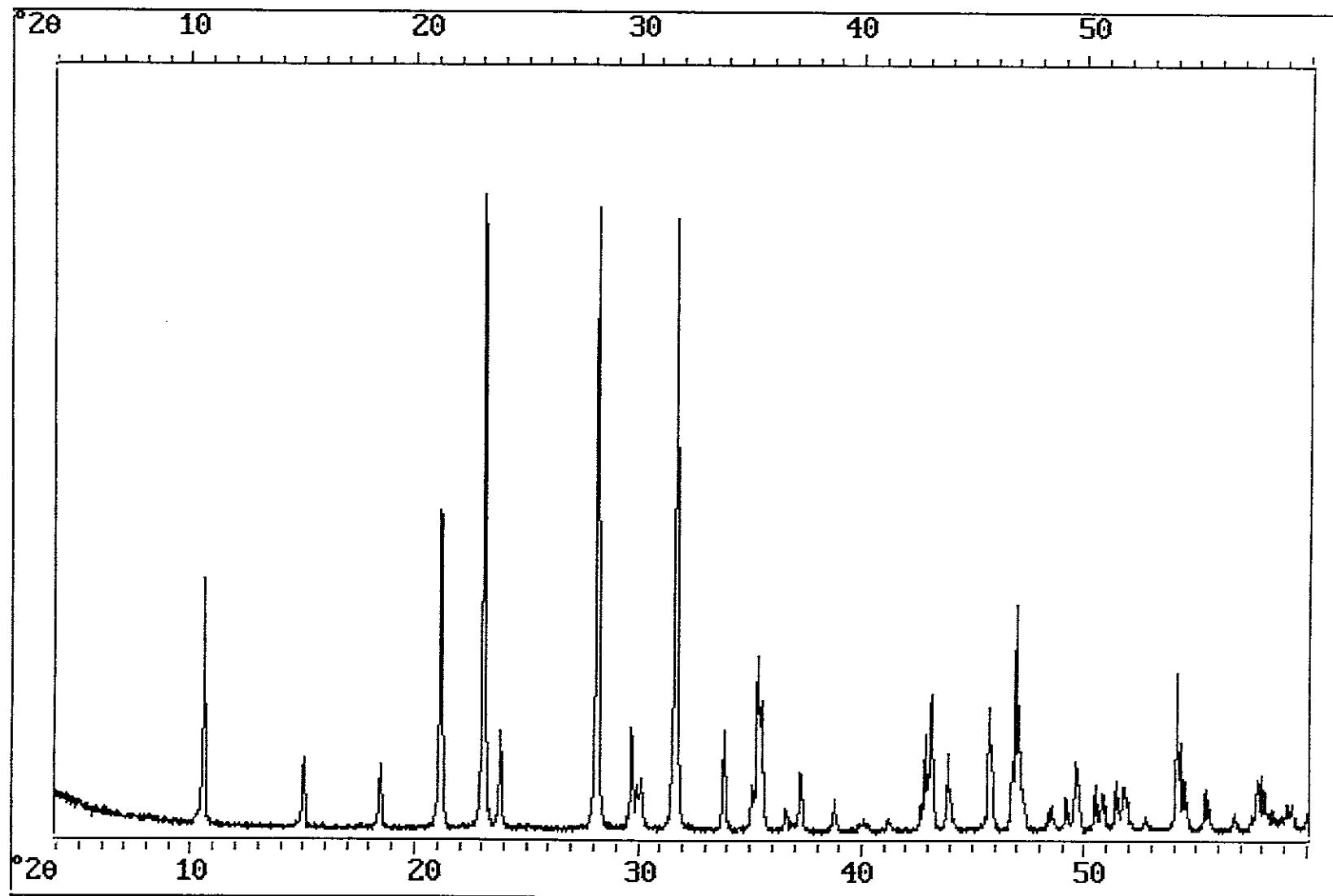


Figura IV.30

Diagrama de difracción de rayos X del compuesto  $\text{Dy}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

Tabla IV.19

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de  $\text{Gd}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
2	0	0	8.59	8.61	16
0	2	0	6.03	6.04	10
1	1	-1	4.97	4.97	6
1	1	1	4.845	4.851	14
4	0	0	4.283	4.281	46
1	3	0	3.927	3.924	14
2	2	-1	3.773	3.774	7
3	1	1	3.708	3.707	100
4	1	1	3.213	3.213	10
2	3	-1	3.062	3.062	57
5	0	1	2.866	2.863	18
5	2	-1	2.686	2.689	30
4	3	1	2.567	2.570	12
2	2	2	2.423	2.425	13
7	2	-1	2.141	2.143	22
3	3	2	2.114	2.110	20
8	2	0	2.019	2.016	31
2	6	0	1.958	1.960	6
8	3	0	1.890	1.893	12
2	6	-1	1.864	1.861	10
7	4	-1	1.824	1.825	7
2	1	3	1.801	1.798	8
7	1	2	1.785	1.778	22
10	0	0	1.713	1.713	8
4	1	3	1.677	1.678	4
1	6	-2	1.636	1.633	9
8	3	-2	1.605	1.606	5
3	7	-1	1.591	1.591	4
9	2	-2	1.563	1.563	11
7	4	2	1.549	1.551	5
4	7	1	1.531	1.533	6
0	8	0	1.509	1.510	8
3	8	0	1.458	1.459	9
1	8	1	1.455	1.451	10
12	0	0	1.428	1.428	4
8	5	2	1.371	1.374	5
2	6	3	1.350	1.351	7
4	3	-4	1.291	1.291	5
6	2	-4	1.265	1.264	4
12	0	2	1.249	1.249	6
6	3	-4	1.232	1.231	5

Tabla IV.20

Indices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades  
relativas de  $\text{Dy}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
2	0	0	8.5	8.3	40
0	2	0	6.0	5.9	12
1	1	-1	4.97	5.03	6
1	1	1	4.84	4.80	11
4	0	0	4.24	4.20	50
1	3	0	3.90	3.85	100
2	2	-1	3.77	3.73	16
3	1	1	3.71		
4	1	1	3.19	3.17	98
2	3	-1	3.08	3.00	9
5	0	1	2.83	2.82	96
5	2	-1	2.648	2.649	6
4	3	1	2.553	2.557	8
2	2	2	2.421	2.413	10
7	2	-1	2.126		
3	3	2	2.110	2.119	5
8	2	0	1.999		
2	6	0	1.945	1.941	11
8	3	0	1.874	1.876	5
2	6	-1	1.853	1.854	6
7	4	-1	1.813	1.808	8
2	1	3	1.778	1.777	8
7	1	2	1.764	1.766	7
10	0	0	1.695	1.694	25
4	1	3	1.659	1.658	7
1	6	-2	1.604	1.603	3
8	3	-2	1.587	1.588	7
3	7	-1	1.578	1.578	4
9	2	-2	1.543	1.541	4
7	4	2	1.532	1.531	5
4	7	1	1.511	1.511	6
0	8	0	1.498	1.497	2
3	8	0	1.448	1.450	4
1	8	1	1.447		
12	0	0	1.412	1.412	7
8	5	2	1.357	1.359	2
2	6	3	1.334	1.333	6
4	3	-4	1.282	1.281	4
6	2	-4	1.246	1.247	3
12	0	2	1.233	1.232	6
6	3	-4	1.232		



Tabla IV.21

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la muestra  $\text{Ho}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_0$	I/I <sub>0</sub>
2	0	0	8.3	8.3	52
0	2	0	5.9	5.8	9
1	1	-1	4.87	4.85	3
1	1	1	4.77	4.78	5
4	0	0	4.18	4.17	34
1	3	0	3.84	3.82	98
2	2	-1	3.70	3.72	11
3	1	1	3.54	3.54	28
4	1	1	3.155	3.155	54
2	3	-1	2.949	2.948	7
5	0	1	2.813	2.812	100
5	2	-1	2.624	2.630	8
4	3	1	2.521	2.526	16
2	2	2	2.400	2.409	9
7	2	-1	2.089	2.090	2
3	3	2	2.080	2.083	12
8	2	0	1.973	1.971	14
2	6	0	1.943	1.946	2
8	3	0	1.891	1.891	3
2	6	-1	1.849	1.846	3
7	4	-1	1.835	1.833	6
2	1	3	1.792	1.798	4
7	1	2	1.786	1.782	5
10	0	0	1.714	1.713	2
4	1	3	1.673	1.674	5
1	6	-2	1.627	1.629	3
8	3	-2	1.597	1.596	2
3	7	-1	1.584	1.582	4
9	2	-2	1.538	1.537	3
7	4	2	1.528	1.530	5
4	7	1	1.527	1.526	3
0	8	0	1.499	1.500	3
3	8	0	1.433		
1	8	1	1.428	1.428	4
12	0	0	1.424	1.424	3
8	5	2	1.359		
2	6	3	1.344		
4	3	-4	1.282		
6	2	-4	1.253		
12	0	2	1.232		
6	3	-4	1.220		

**Tabla IV.22**

Datos cristalográficos de las muestras de  $R_2Se_4O_{11}$ , R= Gd, Dy y Ho.

	Gd	Dy	Ho
a (Å)	17.156(8)	16.98(6)	16.81(4)
b (Å)	12.069(5)	12.04(3)	12.00(2)
c (Å)	5.663(3)	5.673(9)	5.64(2)
$\beta$ (°)	92.94(4)	93.1(2)	92.5(3)
V (Å <sup>3</sup> )	1171(3)	1158(17)	1137(16)
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	4.6	4.8	4.8
D <sub>x</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	4.5	4.7	4.7

#### IV.2.d. $R_2Se_4O_{11}$ , $R = Y, Er, Tm, Yb$ y $Lu$ .

En este apartado se va a describir el estudio de unas fases únicas que, teniendo la misma relación molar selenio tierra rara que la de las fases descritas en los apartados IV.2.a, IV.2.b y IV.2.c, pertenecen a un tipo estructural diferente al de las fases anteriores. Las tierras raras que se pueden englobar dentro de este grupo son: Y, Er, Tm, Yb, y Lu.

Los métodos y técnicas de estudio son los mismos que se han utilizado y descrito anteriormente, aplicándose de una forma análoga.

##### IV.2.d.i. Análisis químico.

Se ha determinado la relación estequiométrica entre los elementos pesados constituyentes de estas fases, para ello, y como en el apartado anterior, se ha tomado una de las muestras que se considera representativa de este grupo,  $Er_2Se_4O_{11}$ , la cual se ha analizado empleando la técnica de análisis químico ICP. Como puede comprobarse observando la tabla IV.23, las muestra responde a la composición prevista que se ha indicado.

**Tabla IV.23**

Datos de análisis químico de  $Er_2Se_4O_{11}$ .

Elemento	Análisis %	
	Observado	Calculado
Se	38.4	38.0
Er	40.2	40.5
O <sup>a</sup>	21.4	21.5

a= Calculado por diferencia.

##### IV.2.d.ii. Análisis térmico.

Las muestras de composición  $R_2Se_4O_{11}$ , donde  $R = Y, Er, Tm, Yb$  y  $Lu$ , se han estudiado mediante la aplicación de la técnica de análisis térmico. Puesto que todas las muestras que tienen esta composición y pertenecen a este grupo, tienen el mismo comportamiento frente a la temperatura, se han elegido los diagramas de análisis térmico gravimétrico y diferencial

del compuesto  $\text{Lu}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  para ser representada en la figura IV.31.

En la curva TG se observa la existencia de tres etapas, correspondientes a la pérdida de cierta cantidad de dióxido de selenio, dando lugar, en cada una de ellas, a la obtención de una fase nueva que se ha aislado y caracterizado.

En la primera caída, cuya temperatura de comienzo del proceso varía desde 427 °C para el tulio, a 501 °C para el iterbio (Tabla IV.24), se pierde un mol de  $\text{SeO}_2$ , aislándose como producto final una fase de composición  $\text{R}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ , donde R son todas las tierras raras pertenecientes a este grupo.

**Tabla IV.24**

Descomposición térmica de las fases  $\text{R}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ , R= Y, Er, Tm, Yb y Lu.

Elemento	Pérdida de masa %		Temperatura (°C)
	Real	Teórica	
Y	16.0	16.6	456 - 566
	40.0	40.0	609 - 804
	28.0	33.0	855 - 995
Er	16.0	13.5	479 - 552
	30.3	31.0	685 - 765
	20.0	22.5	868 - 965
Tm	12.0	13.4	427 - 559
	29.5	30.8	602 - 759
	19.0	22.3	798 - 968
Yb	15.0	13.2	501 - 566
	30.6	30.5	615 - 746
	21.0	22.0	801 - 931
Lu	12.4	13.2	486 - 596
	39.0	40.0	623 - 751
	18.0	21.8	823 - 943

En la segunda etapa, cuya temperatura de inicio oscila entre 602 °C, nuevamente para el tulio y 685 °C para el erbio (Tabla IV.24), se pierden dos moles de  $\text{SeO}_2$ , observándose como residuo en todos los casos, una muestra que al analizarla se vio que respondía a una fase nueva de composición  $\text{R}_2\text{SeO}_5$ .

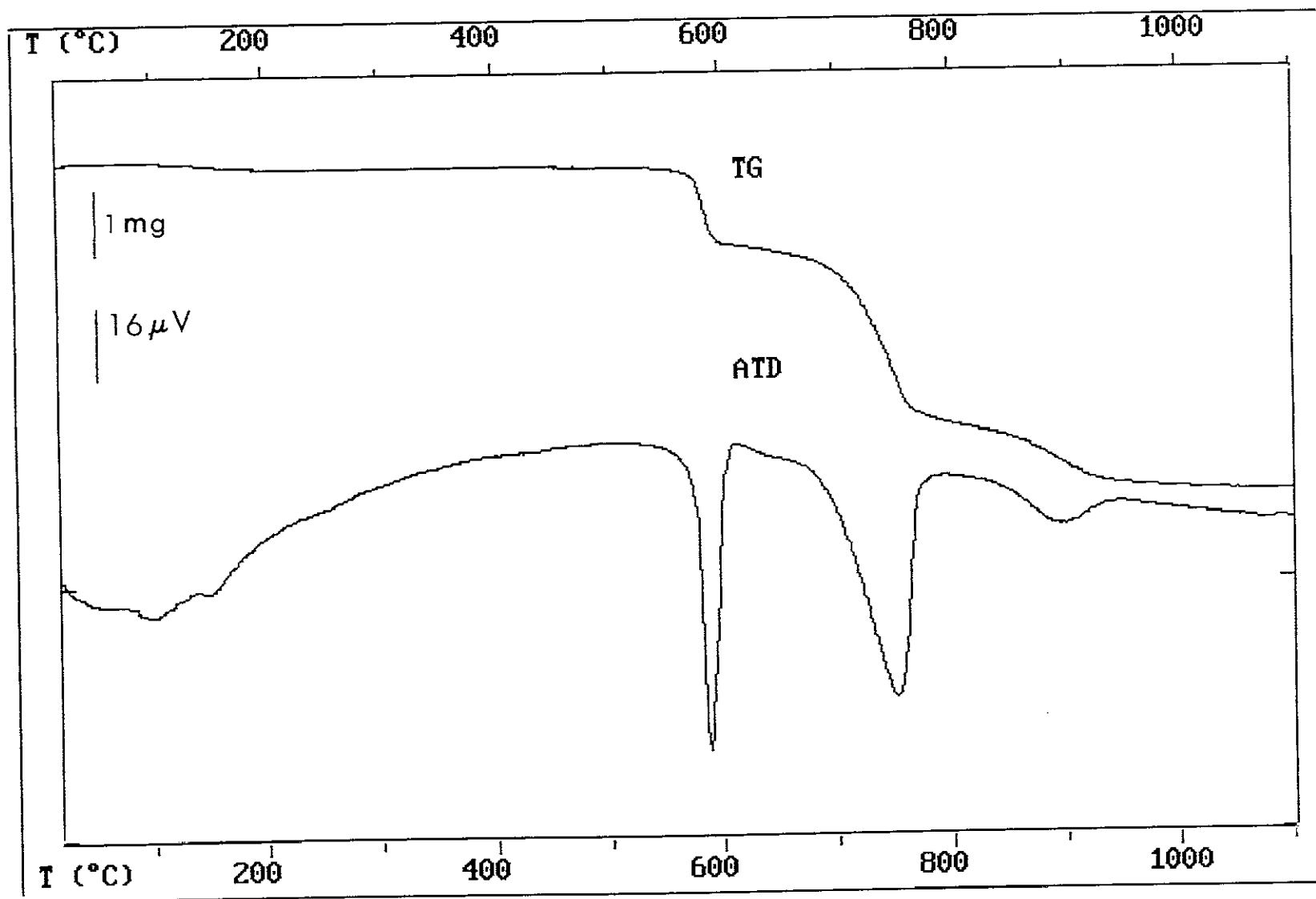


Figura IV.31

Curvas de análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD) del compuesto  $\text{Lu}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

Por último, el tercer proceso, cuya temperatura de comienzo mínima corresponde al tulio con un valor de 798 °C, y la máxima al erbio con un valor de 868 °C, implica una pérdida de un mol de  $\text{SeO}_2$ . El calentamiento progresivo de las muestras hasta una temperatura máxima final de 1200 °C, no produce ninguna alteración en las mismas, como es fácil de apreciar en la curva de TG correspondiente. El análisis del residuo que se obtuvo al final dio como resultado, en todos los casos, el sesquióxido de la tierra rara de la que se partía  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$  y  $\text{Lu}$ ).

Un hecho destacable encontrado en estos procesos de descomposición es la gran similitud en los márgenes de temperaturas, para todos las reacciones de degradación, independientemente del elemento de tierra rara de que se trate.

El estudio de la curva de ATD (Figura IV.31) nos confirma la existencia de estas tres etapas, mediante la presencia de tres picos endotérmicos que, como en los casos anteriores, son mucho más intensos y definidos para los dos primeros procesos que para el último.

#### IV.2.d.iii. Espectroscopía infrarroja.

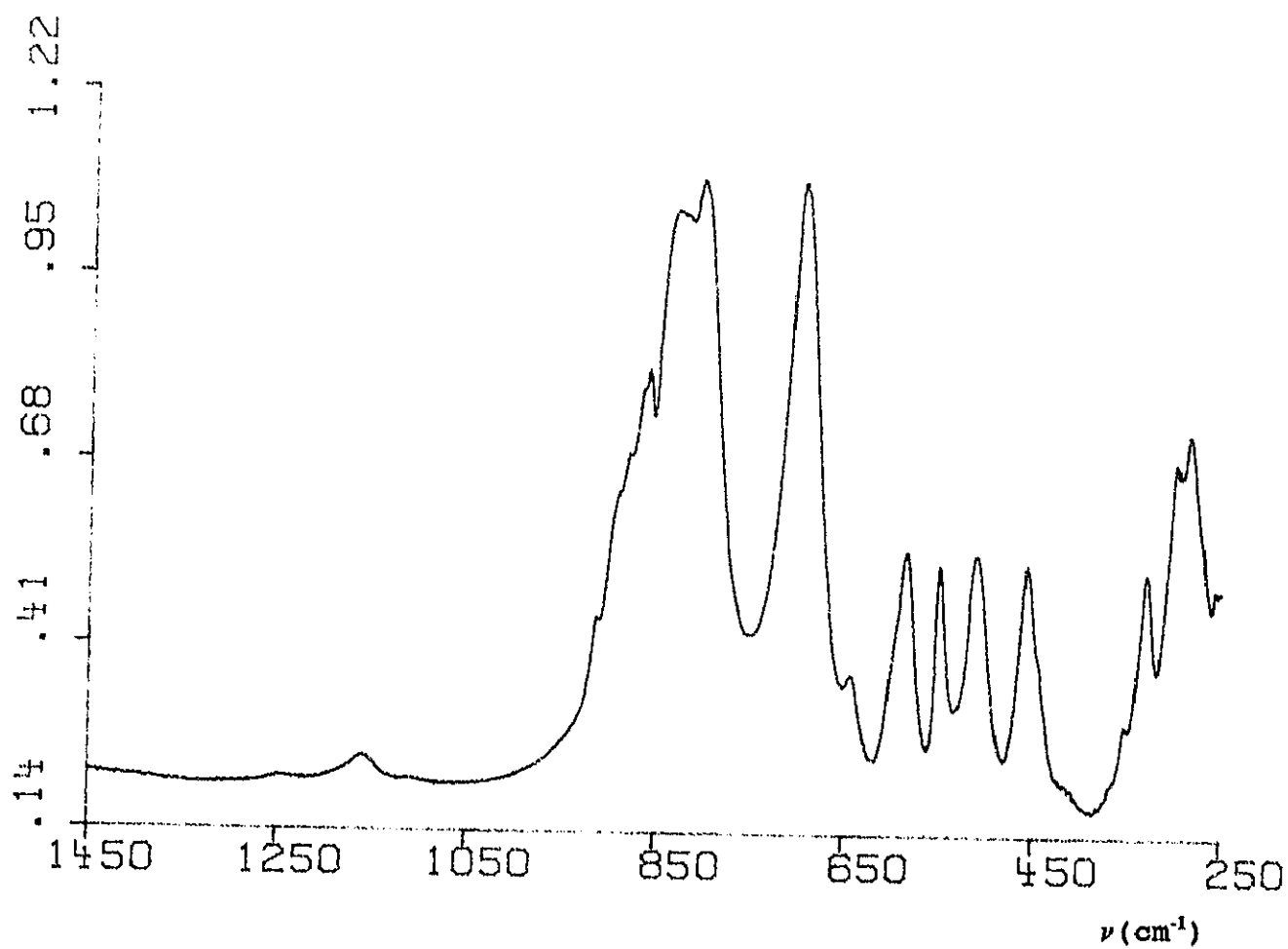
De las fases obtenidas de composición  $\text{R}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ , donde R puede ser cualquiera de las tierras raras que se indican al principio de este apartado, se ha tomado como ejemplo una muestra de  $\text{Y}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ , cuyo espectro se muestra en la figura IV.32. En ella se aprecia la presencia de las bandas típicas de tensiones Se-O en la zona comprendida entre 695 y 860  $\text{cm}^{-1}$ , así como las características de vibraciones  $\nu(\text{Se-O-Se})$  entre 455 y 585  $\text{cm}^{-1}$  [15]. Este espectro muestra bandas en las mismas regiones de frecuencia que se observan para las fases anteriormente descritas, de igual estequiometría, pero con una apreciable diferencia en cuanto a sus intensidades que demuestran que se trata de fases no isoestructurales.

#### IV.2.d.iv. Estudio por difracción de rayos X.

Estas fases  $\text{R}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  se han estudiado mediante la técnica de difracción de rayos X en polvo. De todos los diagramas de difracción obtenidos para cada uno de estos elementos se ha elegido, a título de ejemplo, el compuesto  $\text{Er}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  que podemos ver en la figura

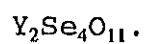
IV.33, ya que los restantes difractogramas son similares al tratarse de fases isoestructurales. De estos diagramas se deducen los datos de espaciados reticulares e intensidades relativas que se recogen para todos los compuestos, desde la tabla IV.25 a la tabla IV.29, ambas inclusive, para los elementos Y, Er, Tm, Yb, y Lu, respectivamente.

Todos estos compuestos cristalizan en el sistema monoclnico, con un grupo espacial más probable  $P2_1/m$  (nº 11) y con cuatro pesos fórmula por celdilla unidad. Sus datos cristalográficos se recogen en la tabla IV.30. Nuevamente, comparando los datos de densidad cristalográfica y la determinada por métodos experimentales, cuyos valores se recogen en la tabla IV.30, se aprecia que coinciden prácticamente, siendo un factor más a favor de la fiabilidad de los datos cristalográficos obtenidos.



**Figura IV.32**

Espectro de absorción en el infrarrojo de la muestra





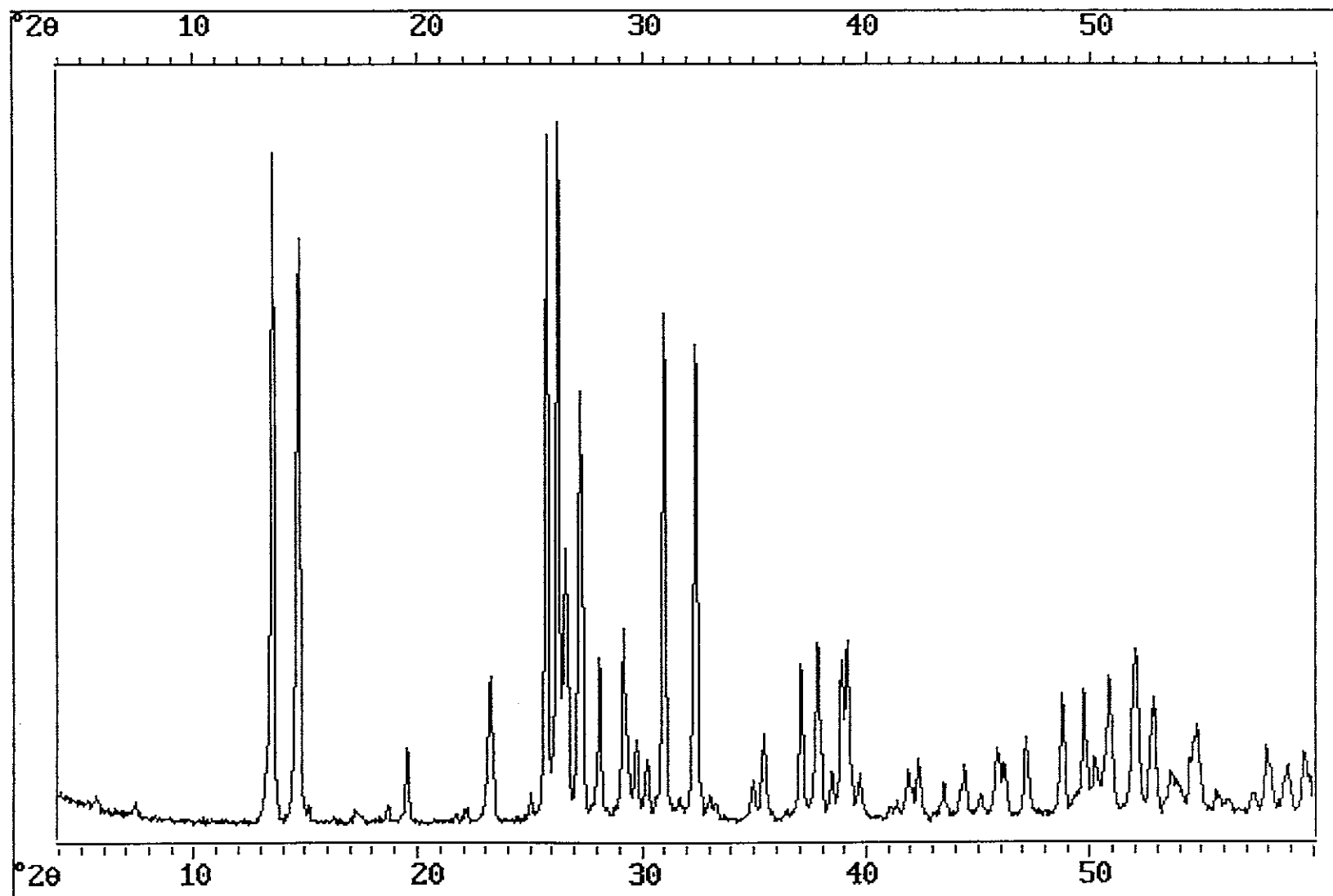


Figura IV.33

Diagrama de difracción de rayos X del compuesto  $\text{Er}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

Tabla IV.25

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas del compuesto  $Y_2Se_4O_{11}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
1	0	1	6.57	6.56	58
2	0	-1	6.035	6.040	70
2	1	-1	4.559	4.559	5
1	0	-2	3.847	3.845	54
0	2	0	3.479	3.475	78
4	0	1	3.414	3.410	100
3	0	-2	3.366	3.364	27
2	0	2	3.285	3.283	57
5	0	-1	3.180	3.187	34
1	2	1	3.075	3.071	13
2	2	-1	3.014	3.019	10
2	1	2	2.971	2.970	22
2	2	1	2.898	2.899	55
4	2	-1	2.589		
0	0	3	2.579	2.579	13
4	2	1	2.435	2.436	18
2	2	2	2.389	2.389	15
5	2	-1	2.353	2.352	10
3	1	-3	2.328	2.327	19
4	2	-2	2.310	2.311	24
2	3	-1	2.165	2.166	6
6	2	0	2.144	2.143	7
3	1	3	2.089	2.090	4
8	0	-1	2.049	2.048	5
4	3	0	2.017	2.017	3
4	3	-1	1.986	1.987	9
7	2	-1	1.974	1.974	7
7	0	2	1.934	1.935	10
0	1	4	1.836	1.837	17
3	1	-4	1.825	1.824	8
2	0	4	1.804	1.804	24
6	3	0	1.766	1.765	20
6	2	-3	1.742	1.742	16
0	3	3	1.715	1.716	7
2	2	-4	1.678	1.678	7
4	1	4	1.598	1.599	9
7	3	1	1.576	1.576	6
9	2	-2	1.557	1.557	8
6	3	-3	1.540	1.539	4
8	0	-4	1.522	1.521	9
11	1	0	1.450	1.449	12
2	1	5	1.431	1.430	5
7	0	4	1.380	1.380	7
10	0	3	1.293		

Tabla IV.26

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la fase de  $\text{Er}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	I/I <sub>0</sub>
1	0	1	6.54	6.53	96
2	0	-1	6.02	6.01	84
2	1	-1	4.54	4.54	13
1	0	-2	3.83	3.82	23
0	2	0	3.46	3.40	98
4	0	1	3.39	3.40	100
3	0	-2	3.35	3.35	41
2	0	2	3.27	3.27	63
5	0	-1	3.165	3.162	25
1	2	1	3.063	3.068	29
2	2	-1	3.002	3.001	15
2	1	2	2.958	2.955	11
2	2	1	2.882	2.888	74
4	2	-1	2.569	2.567	8
0	0	3	2.537	2.533	15
4	2	1	2.424	2.424	25
2	2	2	2.379	2.379	28
5	2	-1	2.337	2.341	9
3	1	-3	2.300	2.303	28
4	2	-2	2.271	2.271	9
2	3	-1	2.156	2.156	10
6	2	0	2.137	2.135	11
3	1	3	2.081	2.081	8
8	0	-1	2.042	2.042	10
4	3	0	2.009	2.008	6
4	3	-1	1.978	1.977	13
7	2	-1	1.929	1.926	14
7	0	2	1.868	1.867	20
0	1	4	1.834	1.833	21
3	1	-4	1.817	1.817	11
2	0	4	1.797	1.797	23
6	3	0	1.759	1.760	27
6	2	-3	1.735	1.735	20
0	3	3	1.708	1.709	9
2	2	-4	1.677	1.676	16
4	1	4	1.592	1.592	13
7	3	1	1.570	1.573	10
9	2	-2	1.551	1.552	12
6	3	-3	1.514	1.515	11
8	0	-4	1.502	1.501	12
11	1	0	1.448	1.447	15
2	1	5	1.428	1.428	9
7	0	4	1.378	1.379	11
10	0	3	1.288	1.280	10

Tabla IV.27

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la muestra de  $\text{Tm}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
1	0	1	6.53	6.54	100
2	0	-1	6.01	6.03	91
2	1	-1	4.53	4.54	9
1	0	-2	3.83	3.83	23
3	1	1	3.55	3.56	59
0	2	0	3.46	3.46	66
4	0	1	3.39	3.39	69
3	0	-2	3.35	3.35	30
2	0	2	3.27	3.27	58
5	0	-1	3.16	3.17	17
1	2	1	3.056	3.054	16
2	2	-1	2.996	2.998	10
2	1	2	2.954	2.958	12
2	2	1	2.880	2.884	49
4	2	-1	2.564	2.563	5
0	0	3	2.530	2.531	11
4	2	1	2.425	2.422	15
2	2	2	2.375	2.376	16
5	2	-1	2.341	2.341	6
3	1	-3	2.301	2.395	20
4	2	-2	2.299	2.301	22
2	3	-1	2.168	2.177	4
6	2	0	2.149	2.156	5
3	1	3	2.122	2.130	9
8	0	-1	2.038	2.038	8
4	3	0	2.005	2.006	9
4	3	-1	1.970	1.966	7
7	2	-1	1.924	1.923	8
7	0	2	1.830	1.829	13
0	4	1	1.826	1.826	11
3	1	-4	1.814	1.810	8
2	0	4	1.794	1.795	19
6	3	0	1.754	1.754	17
6	2	-3	1.732	1.733	16
0	3	3	1.705	1.706	8
4	1	4	1.593	1.602	4
7	3	1	1.587	1.590	11
9	2	-2	1.550	1.559	9
6	3	-3	1.521	1.526	8
8	0	-4	1.502	1.501	4
11	2	0	1.444	1.445	9
2	1	5	1.426	1.425	7
7	0	4	1.379	1.382	7
10	0	3	1.287		

Tabla IV.28

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de la muestra de  $\text{Yb}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
1	0	1	6.53	6.53	92
2	0	-1	6.021	6.025	73
2	1	-1	4.532	4.531	15
1	0	-2	3.834	3.836	12
0	2	0	3.445	3.445	100
4	0	1	3.377	3.377	99
3	0	-2	3.345	3.349	35
2	0	2	3.266	3.266	54
5	0	-1	3.160	3.162	15
1	2	1	3.047	3.047	28
2	2	-1	3.014	3.014	13
2	1	2	2.951	2.951	7
2	2	1	2.872	2.873	55
4	2	-1	2.559	2.559	5
0	0	3	2.518	2.518	11
4	2	1	2.411	2.412	21
2	2	2	2.372	2.379	16
4	2	-2	2.310	2.306	29
2	3	-1	2.181	2.187	3
6	2	0	2.140	2.146	8
3	1	3	2.127	2.127	8
8	0	-1	2.033	2.032	9
4	3	0	2.000	2.001	3
4	3	-1	1.967	1.971	9
7	2	-1	1.855	1.858	17
7	0	2	1.818	1.826	15
0	1	4	1.759	1.760	8
3	1	-4	1.720	1.728	15
2	0	4	1.746	1.745	15
6	3	0	1.721	1.723	15
6	2	-3	1.673	1.673	10
0	3	3	1.670		
2	2	-4	1.661	1.667	9
4	1	4	1.586	1.587	8
7	3	1	1.581	1.583	8
9	2	-2	1.580		6
6	3	-3	1.520	1.525	5
8	0	-4	1.491	1.492	5
11	1	0	1.440	1.441	10
2	1	5	1.412	1.417	6
7	0	4	1.376	1.379	8
10	0	3	1.283		

Tabla IV.29

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de la fase de  $\text{Lu}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_0$	$I/I_0$
1	0	1	6.51	6.53	78
2	0	-1	6.02	6.03	60
2	1	-1	4.52	4.53	12
1	0	-2	3.845	3.846	11
0	2	0	3.445	3.439	85
4	0	1	3.367	3.366	100
3	0	-2	3.346		
2	0	2	3.256	3.265	53
5	0	-1	3.148	3.151	15
1	2	1	3.045	3.043	27
2	2	-1	3.002	3.003	17
2	1	2	2.989	2.989	14
2	2	1	2.866	2.865	58
4	2	-1	2.555		
0	0	3	2.507	2.507	12
4	2	1	2.407	2.405	23
2	2	2	2.366	2.368	17
5	2	-1	2.324	2.327	8
3	1	-3	2.295	2.302	35
4	2	-2	2.261	2.263	5
2	3	-1	2.144	2.143	9
6	2	0	2.122	2.123	10
3	1	3	2.070	2.077	5
8	0	-1	2.029	2.028	11
4	3	0	1.998	2.007	4
4	3	-1	1.967	1.969	10
7	2	-1	1.947	1.946	8
7	0	2	1.913	1.912	12
0	1	4	1.825	1.824	16
3	1	-4	1.801	1.805	11
2	0	4	1.799	1.798	17
6	3	0	1.746	1.745	10
6	2	-3	1.720	1.720	16
0	0	3	1.700	1.699	7
2	2	-4	1.662	1.663	10
4	1	4	1.585	1.584	10
7	3	1	1.559		
9	2	-2	1.557	1.555	6
6	3	-3	1.519	1.519	6
8	0	-4	1.499	1.498	10
11	1	0	1.444	1.444	8
2	1	5	1.430	1.429	5
7	0	4	1.378	1.373	7
10	0	3	1.279		

Tabla IV.30

Datos cristalográficos de las muestras de  $R_2Se_4O_{11}$ ,  $R = Y, Er,$   
Tm, Yb y Lu.

Elemento	Y	Er	Tm	Yb	Lu
a (Å)	16.514 (6)	16.461 (4)	16.43 (1)	16.396 (6)	16.35 (1)
b (Å)	6.959 (2)	6.931 (2)	6.916 (4)	6.897 (3)	6.889 (4)
c (Å)	7.727 (2)	7.694 (2)	7.683 (3)	7.698 (4)	7.678 (6)
$\beta$ (°)	98.32 (3)	98.32 (2)	98.29 (7)	98.50 (5)	98.52 (6)
v (Å <sup>3</sup> )	878 (2)	868 (1)	864 (2)	861 (2)	855 (3)
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>3</sup> )	5.0	6.0	6.3	6.5	6.5
D <sub>x</sub> (g.cm <sup>3</sup> )	5.1	6.3	6.4	6.1	6.2

#### IV.2.e. $R_4Se_7O_{20}$ R = Pr, Nd, Sm, Eu y Tb.

Se han obtenido como fases únicas los compuestos  $R_4Se_7O_{20}$ , donde R = Pr, Nd, Sm, Eu y Tb (Tabla III.2), los cuales se han aislado en forma de polvo microcristalino, y se han estudiado aplicando diferentes técnicas, tales como análisis químico (ICP), análisis térmico, espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X.

El compuesto  $Gd_4Se_7O_{20}$  únicamente se ha podido detectar mezclado con la fase de composición  $Gd_2Se_4O_{11}$  (apartado IV.2.c), por lo que no será descrita su caracterización en este apartado.

##### IV.2.e.i. Análisis químico.

De todas las muestras que se han obtenido, y a las que hace referencia este apartado, se ha analizado químicamente mediante la técnica de ICP el compuesto de neodimio, considerado como un ejemplo representativo del resto de los compuestos pertenecientes a esta familia. En la tabla IV.31, puede observarse el buen acuerdo entre los porcentajes observados y calculados de los elementos que constituyen la muestra analizada.

**Tabla IV.31.**  
Análisis químico de  $Nd_4Se_7O_{20}$ .

Elemento	Análisis %	
	Observado	Calculado
Se	38.0	38.1
Nd	39.8	39.8
O <sup>a</sup>	22.2	22.1

a= Calculado por diferencias.

##### IV.2.e.ii. Análisis térmico.

De la misma forma que se ha hecho con las fases que se han descrito anteriormente, las muestras que responden a la composición  $R_4Se_7O_{20}$ , donde R = Pr, Nd, Sm, Eu y Tb, se han estudiado aplicando la técnica de análisis térmico.



Todos los termogramas y curvas de análisis térmico diferencial de estos compuestos muestran un mismo aspecto, por lo que se ha elegido como diagrama de análisis térmico más representativo, el correspondiente al compuesto de  $\text{Nd}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$ , el cual se puede observar en la figura IV.34.

Los análisis térmicos gravimétricos de estas fases  $\text{R}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  y  $\text{Tb}$ ) presentan tres caídas, o pérdidas de masa, a diferentes temperaturas. El comienzo de la primera caída aparece en un intervalo de temperatura comprendido entre 463 y 522 °C, correspondiente a los compuestos de neodimio y terbio, respectivamente (Tabla IV.32). En esta primera etapa se pierde medio mol de  $\text{SeO}_2$ , obteniéndose en todos los casos una fase única, de composición  $\text{R}_2\text{Se}_3\text{O}_9$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu},$  y  $\text{Tb}$ ).

**Tabla IV.32**

Descomposición térmica de las fases  $\text{R}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$ ,  $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  y  $\text{Tb}$ .

Elemento	Pérdida de masa %		Temperatura (°C)
	Real	Teórica	
Pr	6.9	7.2	516 - 573
	28.0	33.5	791 - 980
	21.0	25.2	995 - 1140
Nd	8.8	7.1	463 - 573
	30.0	33.1	675 - 783
	23.0	25.0	1005 - 1088
Sm	5.7	7.0	516 - 588
	30.0	32.5	657 - 779
	21.0	24.1	937 - 1030
Eu	8.0	7.0	494 - 559
	40.0	32.4	671 - 785
	23.0	24.0	849 - 1028
Tb	8.2	6.8	522 - 580
	29.0	32.0	685 - 786
	18.0	23.0	836 - 998

Observamos una segunda caída, con una pérdida de dos moles de  $\text{SeO}_2$ , obteniéndose en todos los casos una fase única de composición  $\text{R}_2\text{SeO}_5$ . Esta pérdida de masa se produce a diferentes intervalos de temperaturas, en función de la tierra rara que se estudie, siendo el valor mínimo de inicio del proceso de  $657^\circ\text{C}$  para la fase de samario y el máximo de  $791^\circ\text{C}$  para la de praseodimio. El resto de las fases consideradas en este apartado descomponen en intervalos comprendidos entre el mínimo y el máximo mencionados.

Por último la tercera caída, con una pérdida de masa correspondiente a un mol de  $\text{SeO}_2$ , comienza a producirse, dependiendo como siempre de la tierra rara (Tabla IV.32), a una temperatura mínima de  $836^\circ\text{C}$  para el compuesto de Tb, y una máxima de  $1005^\circ\text{C}$  para el de Nd. Las temperaturas de descomposición del resto de las fases fluctúan entre los valores que se han indicado.

En el tratamiento térmico progresivo, hasta alcanzar una temperatura máxima de  $1200^\circ\text{C}$ , se observa una degradación de la muestra, obteniéndose en todos los casos el sesquióxido de la tierra rara de partida ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu y Tb}$ ), o en el caso del Pr y del Tb, mezclado éste con el óxido correspondiente más estable  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  y  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , respectivamente.

Como en el caso anterior, la temperatura de los procesos de degradación no sigue una ley regular en relación con el radio iónico de la tierra rara, aunque el margen en el cual transcurren es homogéneo para todos ellos.

Estas tres etapas se corresponden en la curva de ATD con tres picos endotérmicos, relativos a las diferentes pérdidas de masa indicadas a lo largo de este apartado.

#### IV.2.d.iii. Espectroscopía infrarroja.

Se han realizado los espectros de absorción en el infrarrojo de todas las fases  $\text{R}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$  aisladas, eligiendo como representativo para su exposición en esta Memoria el correspondiente al compuesto  $\text{Nd}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$  (Figura IV.35). En estos casos, al igual que en los anteriores, es fácil apreciar la existencia de bandas de vibración características tanto de tensiones  $\nu(\text{Se-O})$  en la zona de  $690$  a  $870\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Se-O-Se})$  entre  $450$  y  $575\text{ cm}^{-1}$  y por último las  $\nu(\text{O-Se-O})$  entre  $345$  y  $390\text{ cm}^{-1}$ .

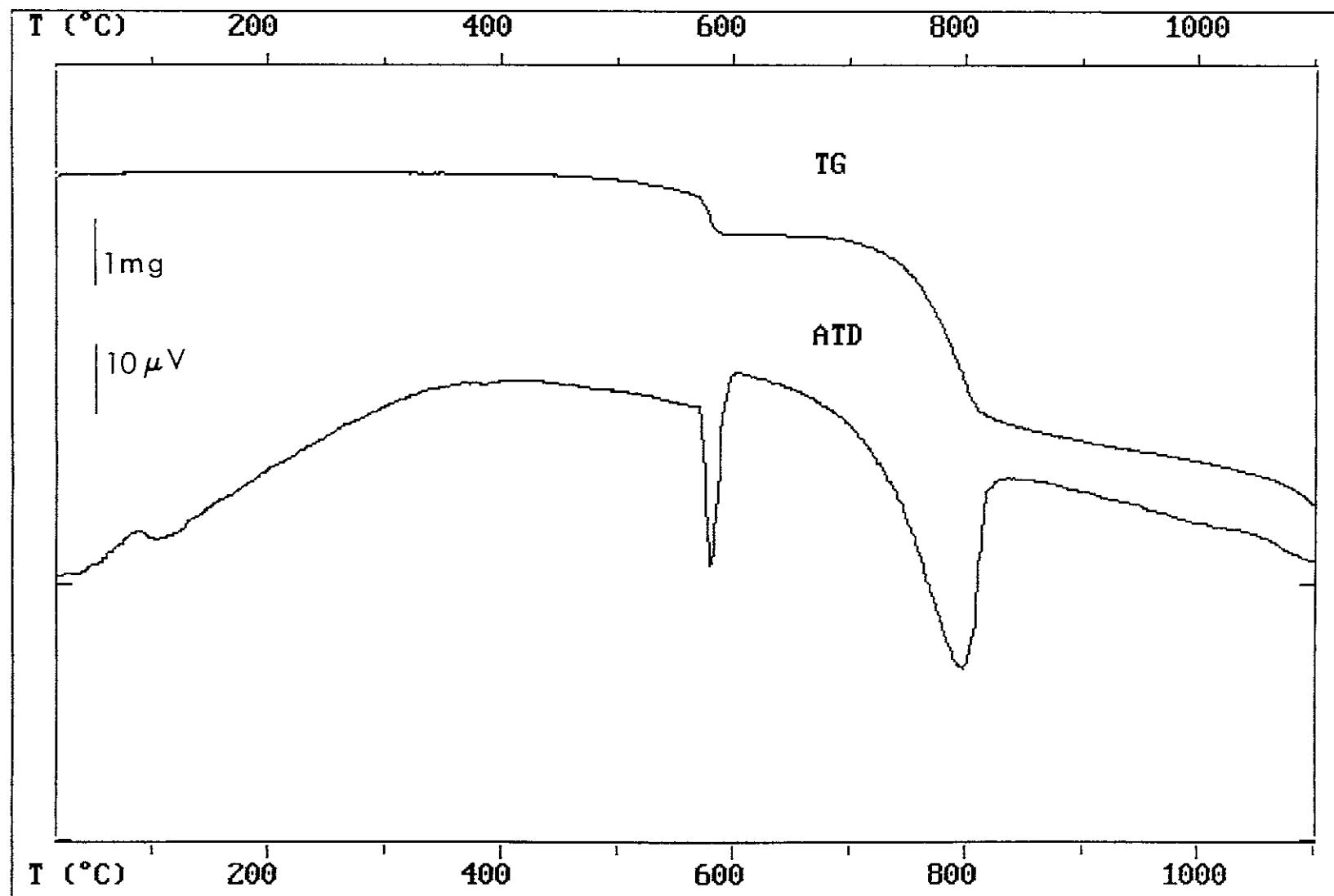
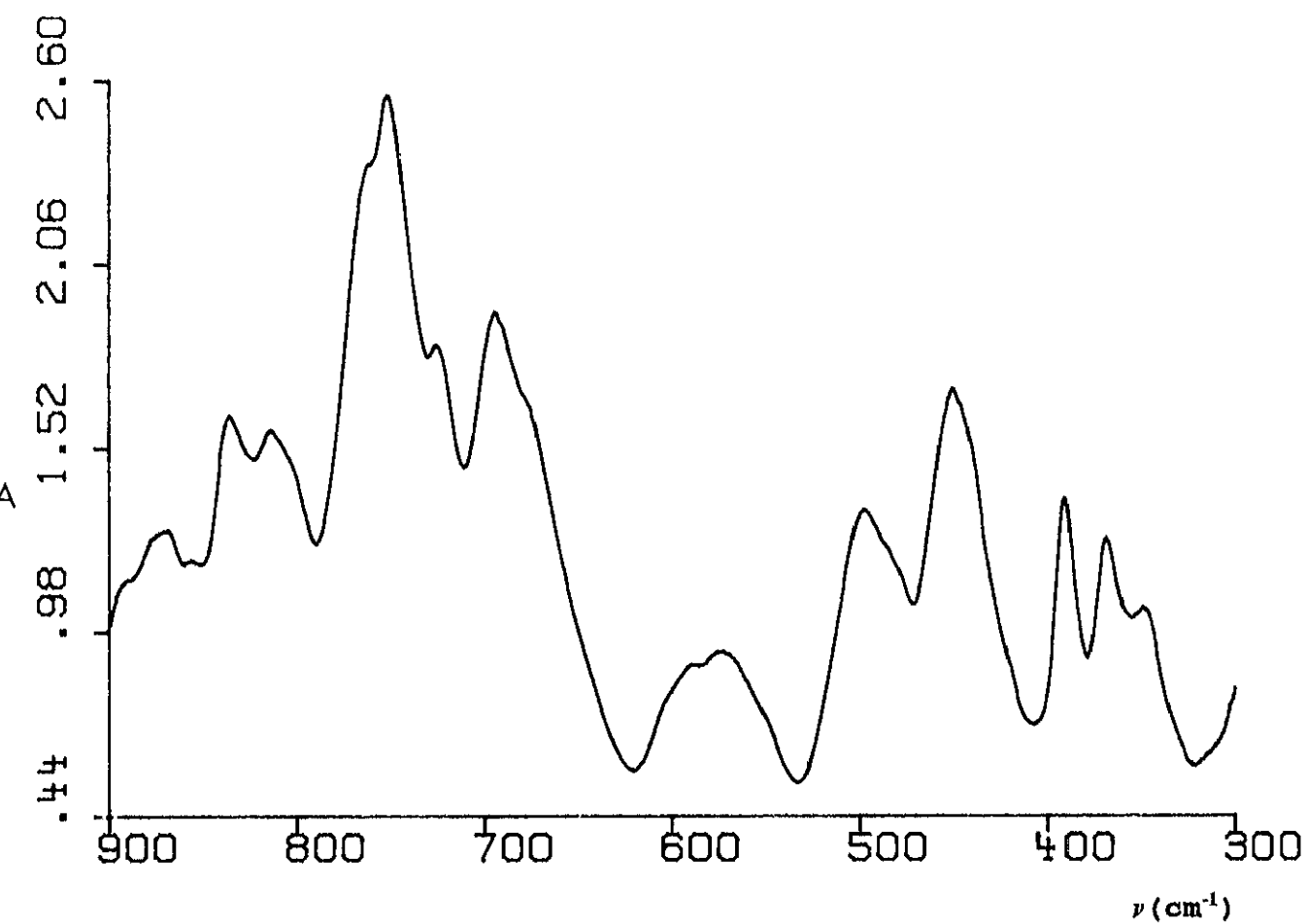


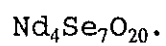
Figura IV.34

Curvas de análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD) del compuesto  $\text{Nd}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$ .



**Figura IV.35**

Espectro de absorción en el infrarrojo de la muestra



#### IV.2.e.iv. Estudio por difracción de rayos X.

Se ha llevado a cabo en todas las muestras de composición  $R_4Se_7O_{20}$  ( $R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$  y  $\text{Tb}$ ), un estudio por difracción de rayos X en polvo, de la forma que se ha indicado en el apartado II.3.a. De los diagramas que se han realizado de las mismas, se deducen los datos de intensidades y espaciados que se recogen desde la tabla IV.33 hasta la tabla IV.37, ambas inclusive.

Dada la similitud de todos los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para estas fases, hecho lógico ya que se trata de compuestos isomorfos, se ha tomado como representativo el diagrama perteneciente a la fase de samario, que puede observarse en la figura IV.36.

La sencillez de los diagramas de difracción de rayos X de estos compuestos, con respecto a las de las fases descritas en los apartados anteriores, hacía pensar que se trataba de fases de más alta simetría. En efecto, todos estos compuestos cristalizan en el sistema ortorrómbico, con un grupo espacial más probable  $\text{Pmm2}$  ( $n^\circ 25$ ), con cuatro fórmulas por celdilla unidad. Los datos de parámetros y volumen de celdilla se recogen en la tabla IV.38.

Como en los casos precedentes, la densidad determinada por métodos experimentales coincide prácticamente con los datos de densidad cristalográfica, encontrándose recogidos los valores en la tabla IV.38. Estos datos, nuevamente, son una garantía de la bondad de los datos cristalográficos determinados para estos compuestos.

Tabla IV.33

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la fase  $\text{Pr}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
1	1	0	10.72	10.72	17
0	2	0	6.08	6.03	4
2	2	0	5.40	5.37	4
2	0	2	3.71	3.70	6
0	3	1	3.59	3.57	9
7	1	0	3.25	3.24	100
7	0	1	3.08	3.09	10
6	3	0	2.825	2.822	39
3	4	1	2.666	2.663	9
4	2	3	2.210	2.216	7
2	3	3	2.150	2.147	4
2	6	0	1.997	1.995	18
4	5	2	1.946	1.945	12
12	1	1	1.896	1.901	5
1	6	0	1.774	1.780	7
2	5	3	1.734	1.733	4
7	6	1	1.691	1.694	16
11	1	3	1.6431		
9	6	0	1.5974	1.5973	5
4	5	0	1.5113	1.5112	4

Tabla IV.34

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la fase de  $\text{Nd}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
1	1	0	10.83	10.80	15
0	2	0	6.06	6.05	6
2	2	0	5.38	5.30	5
2	0	2	3.70	3.73	7
0	3	1	3.582	3.586	3
7	1	0	3.230	3.231	100
7	0	1	3.081	3.080	5
6	3	0	2.813	2.809	44
3	4	1	2.684	2.685	7
4	2	3	2.213	2.214	8
2	3	3	2.147	2.150	6
2	6	0	1.988	1.989	19
4	5	2	1.954	1.952	9
12	1	1	1.876	1.874	11
1	6	2	1.786	1.788	5
2	5	3	1.752	1.753	7
7	6	1	1.683	1.688	16
11	1	3	1.634	1.635	4
9	6	0	1.596	1.596	3
4	0	5	1.592	1.509	3

Tabla IV.35

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la fase de  $\text{Sm}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
1	1	0	10.65	10.65	15
0	2	0	5.96	5.97	5
2	2	0	5.323	5.320	5
2	0	2	3.685	3.686	5
0	3	1	3.545	3.546	4
7	1	0	3.162	3.163	100
7	0	1	3.032	3.031	5
6	3	0	2.782	2.781	39
3	4	1	2.639	2.635	9
4	2	3	2.195	2.191	6
2	3	3	2.134		
2	6	0	1.960	1.968	19
4	5	2	1.923	1.924	12
12	1	1	1.823	1.824	2
1	6	2	1.772	1.775	5
2	5	3	1.738	1.737	6
7	6	1	1.669	1.671	14
11	1	3	1.613	1.617	3
9	6	0	1.576	1.574	3
4	0	5	1.4970	1.4972	4



Tabla IV.36

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la fase  $\text{Eu}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
1	1	0	10.65	10.66	12
0	2	0	5.95	5.98	5
2	2	0	5.32	5.32	5
2	0	2	3.66	3.62	23
0	3	1	3.53	3.55	20
7	1	0	3.159	3.159	100
7	0	1	3.042	3.045	4
6	3	0	2.778	2.776	38
3	4	1	2.665	2.662	7
4	2	3	2.189	2.188	5
2	3	3	2.134	2.130	3
2	6	0	1.956	1.958	11
4	5	2	1.923	1.922	13
12	1	1	1.850	1.856	6
1	6	2	1.770	1.776	5
2	5	3	1.729	1.730	5
7	6	1	1.662	1.668	14
11	1	3	1.574	1.578	5
9	6	0	1.571	1.570	4
4	0	5	1.494	1.496	3

**Tabla IV.37**

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la fase de  $\text{Tb}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$ .

h	k	l	$d_c$	$d_0$	$I/I_0$
1	1	0	10.59	10.58	14
0	2	0	5.96	5.94	5
2	2	0	5.29	5.29	4
2	0	2	3.64	3.61	6
0	3	1	3.53	3.53	6
7	1	0	3.17	3.14	100
7	0	1	3.045	3.042	6
6	3	0	2.762	2.761	33
3	4	1	2.614	2.618	9
4	2	3	2.177	2.175	4
2	3	3	2.119	2.118	3
2	6	0	1.959	1.953	15
4	5	2	1.912	1.911	14
12	1	1	1.840	1.843	3
1	6	2	1.760	1.761	3
2	5	3	1.723	1.723	3
7	6	1	1.652	1.659	14
11	1	3	1.606	1.609	4
9	6	0	1.5717	1.5718	4
4	0	5	1.4839	1.4841	3

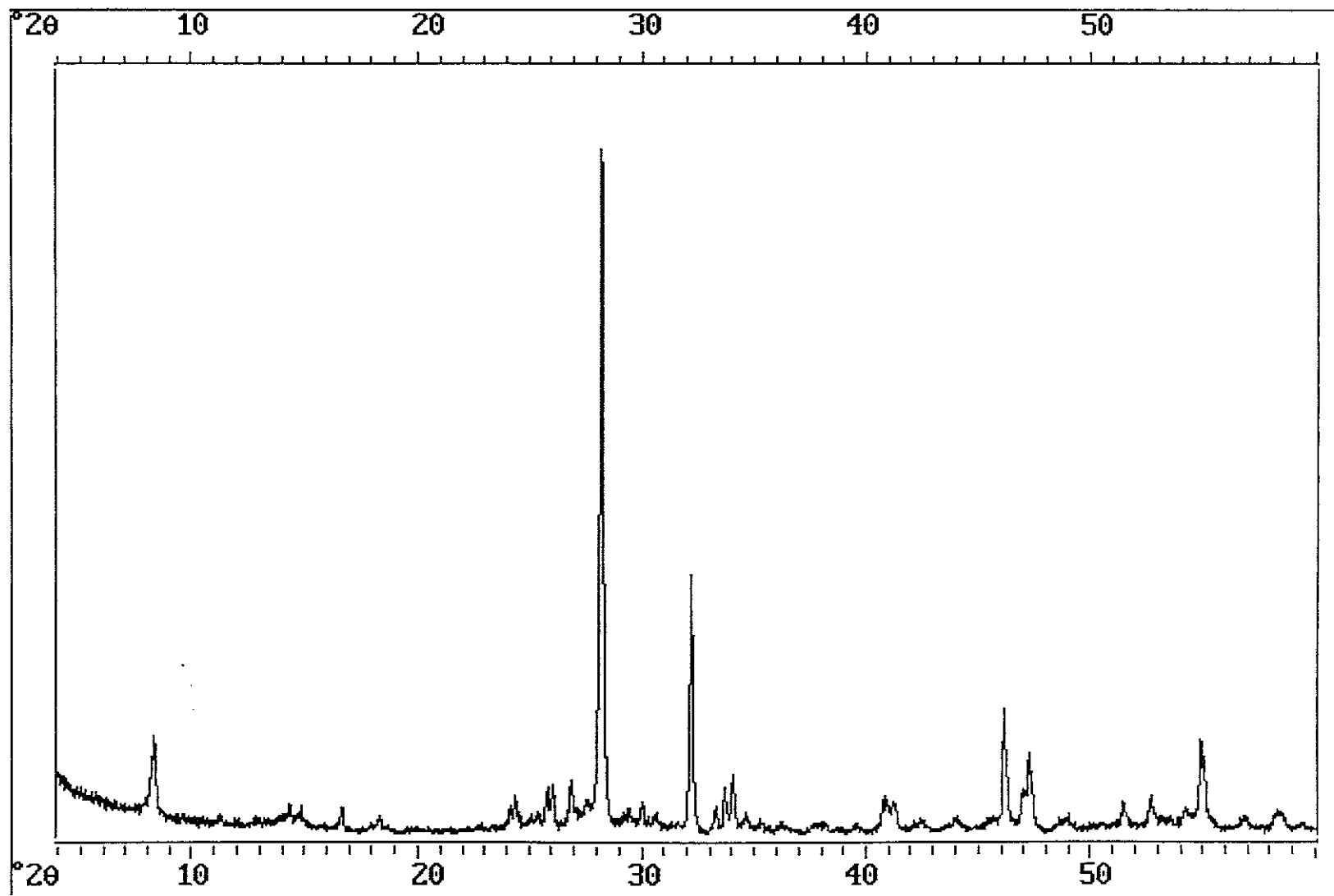


Figura IV.36

Diagrama de difracción de rayos X del compuesto  $\text{Sm}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$ .

Tabla IV.38

Parámetros cristalográficos de  $R_2Se_7O_{20}$ , R= Pr, Nd, Sm, Eu y Tb.

	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb
a (Å)	23.63 (3)	23.47 (3)	23.07 (3)	23.17 (4)	23.04 (3)
b (Å)	12.16 (1)	12.11 (1)	12.00 (1)	11.909 (2)	11.93 (1)
c (Å)	7.826 (6)	7.805 (8)	7.755 (8)	7.73 (1)	7.680 (9)
D <sub>c</sub> (g. cm <sup>-3</sup> )	4.2	4.3	4.5	4.6	4.7
D <sub>x</sub> (g. cm <sup>-3</sup> )	4.2	4.3	4.6	4.6	4.7

#### IV.2.f. $R_2Se_3O_9$ , $R = La, Pr$ y $Nd$ .

Se han obtenido dos fases diferentes de composición  $R_2Se_3O_9$ , dependiendo de los elementos de tierras raras que las constituyen. En un primer grupo están incluidos los elementos  $R = La, Pr$  y  $Nd$ , cuya caracterización se describe en este apartado, y en un segundo los elementos  $R = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ , y  $Lu$ , que se comentarán en el apartado IV.2.g. de esta Memoria.

El método de preparación, para ambos casos, es el mismo que se ha descrito anteriormente en el apartado III.3.b, excepto en el caso del compuesto  $Pr_2Se_3O_9$  que ha podido ser aislado en forma de cristal único en el proceso de degradación térmica del hidrogenoselenito  $Pr_2(HSeO_3)_2(SeO_3)_2$ , como se indica en el apartado IV.1.b.ii, lo que ha resultado de particular importancia para la caracterización estructural de toda esta familia. Para su estudio se han aplicado las mismas técnicas mencionadas en apartados anteriores, y que se analizarán una por una a continuación.

##### IV.2.f.i. Análisis químico.

Se ha aplicado la técnica de análisis químico ICP, de la misma forma que en el estudio de las fases anteriores. Se ha realizado dicho análisis sobre una muestra representativa del grupo,  $Nd_2Se_3O_9$ , comprobando que la relación molar  $R:Se$  era la esperada, y previamente determinada por análisis térmico, 2:3. Los datos precisos del análisis químico se recogen en la tabla IV.39.

**Tabla IV.39**

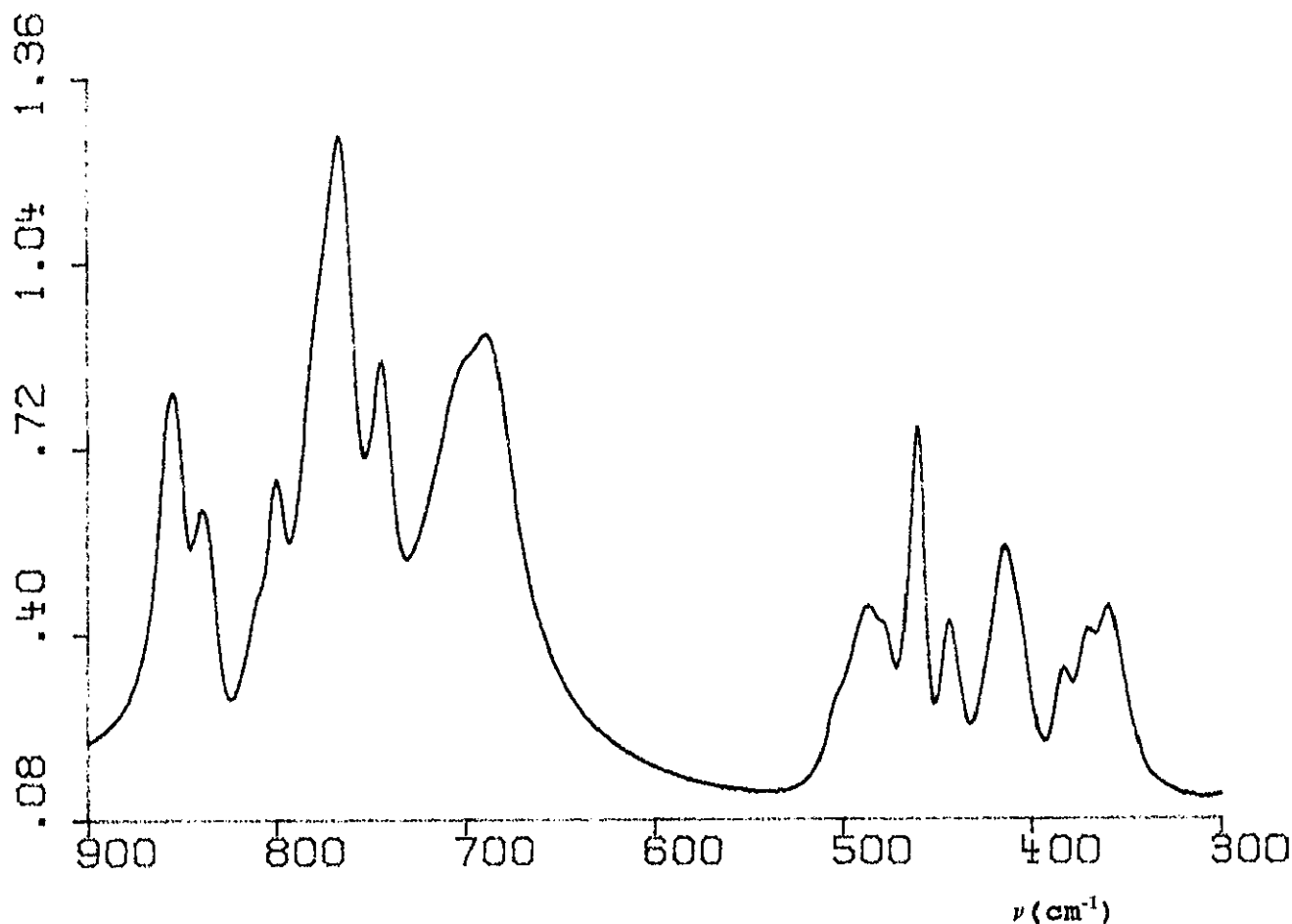
Datos de análisis químico de una muestra de  $Nd_2Se_3O_9$ .

Elemento	Análisis %	
	Observado	Calculado
Se	34.7	35.4
Nd	43.8	43.1
O <sup>a</sup>	21.5	21.5

a= Calculado por diferencias.

#### IV.2.f.ii. Espectroscopía infrarroja.

De las fases obtenidas, y descritas en esta Memoria, de composición  $R_2Se_3O_9$  donde  $R = La, Pr$  y  $Nd$ , se ha tomado como ejemplo representativo el compuesto  $La_2Se_3O_9$ , del que se ha hecho el espectro de absorción en el infrarrojo que podemos observar en la figura IV.37. En este caso, como en los anteriores, se pueden asignar las bandas de tensión  $\nu(Se-O)$ ,  $\nu(Se-O-Se)$  y  $\nu(O-Se-O)$  en las regiones de frecuencias comprendidas entre 740 a 855  $cm^{-1}$ , 410 a 490  $cm^{-1}$  y 355 a 385  $cm^{-1}$ , respectivamente.



**Figura IV.37**

Espectro de absorción en le infrarrojo del compuesto  $La_2Se_3O_9$ .

#### IV.2.f.iii. Estudio por difracción de rayos X.

Se ha realizado el estudio previo sobre un pequeño monocristal del compuesto  $Pr_2Se_3O_9$ , el cual ha permitido determinar exactamente los valores de los parámetros reticulares de

este material y, por extensión, los de los otros compuestos isoestructurales con él, que constituyen la familia  $R_2Se_3O_9$  ( $R = La, Pr, y Nd$ ). Estas fases cristalizan en el sistema monoclínico, con un grupo espacial más probable  $P2_1/m$  ( $n^\circ 11$ ) y con cuatro pesos fórmula por celdilla unidad. Sus datos cristalográficos más importantes se hallan recogidos en la tabla IV.40.

**Tabla IV.40**

Datos cristalográficos de la fase  $R_2Se_3O_9$ ,  $R = La, Pr$  y  $Nd$ .

	La	Pr	Nd
<b>a (Å)</b>	14.47 (8)	14.53 (1)	14.48 (4)
<b>b (Å)</b>	6.98 (4)	7.043 (3)	7.01 (1)
<b>c (Å)</b>	8.21 (5)	8.136 (8)	8.10 (2)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	91.0 (7)	90.11 (4)	90.6 (3)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	829 (8)	833 (1)	822 (10)
<b><math>D_c</math> (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	5.2	5.3	5.4
<b><math>D_x</math> (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	5.3	5.1	5.2

A partir de los diagramas de difracción de rayos X que se han realizado, se obtienen los datos de espaciados reticulares, intensidades relativas e índices de Miller que se recogen en las tablas IV.41 a IV.43, presentadas en esta Memoria. De todos los diagramas de difracción que se han obtenido de estos compuestos, se ha elegido el que pertenece a la fase  $Pr_2Se_3O_9$  para ser representado en la figura IV.38.

Tabla IV.41

Indices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas para el compuesto  $\text{La}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
2	0	0	7.2	7.1	54
1	1	0	6.30	6.33	13
0	1	1	5.417	5.416	6
2	1	1	4.215	4.212	10
3	1	0	4.040	4.041	12
1	0	-2	3.932	3.931	5
3	1	-1	3.564	3.562	34
3	1	1	3.544	3.547	27
0	1	2	3.511	3.512	27
0	2	1	3.228	3.221	40
2	1	-2	3.197	3.193	27
1	2	-1	3.140		
4	1	-1	3.160	3.154	52
4	1	1	2.976	2.975	55
2	2	-1	2.883	2.880	100
3	1	-2	2.873		
5	0	-1	2.691	2.692	7
5	1	0	2.643	2.644	45
4	1	-2	2.538	2.534	18
6	0	0	2.371	2.375	25
0	3	1	2.238	2.242	8
2	3	0	2.204	2.205	6
2	3	1	2.114	2.112	10
3	3	-1	2.024	2.022	34
2	3	-2	1.956	1.957	6
4	0	-4	1.784	1.780	17
7	2	1	1.753	1.754	10
2	3	3	1.732	1.731	12
0	0	5	1.641	1.641	6



Tabla IV.42

Indices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas del compuesto  $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
2	0	0	7.26	7.27	49
1	1	0	6.33	6.34	15
0	1	1	5.32	5.33	5
2	1	1	4.29	4.28	5
3	1	0	3.990	3.994	5
1	0	-2	3.929	3.921	5
3	1	-1	3.607	3.601	29
3	1	1	3.573	3.574	40
0	1	2	3.528	3.529	35
0	2	1	3.235	3.234	47
2	1	-2	3.190	3.191	33
1	2	-1	3.158	3.157	100
4	1	-1	3.098	3.098	39
4	1	1	2.992	2.991	23
2	2	-1	2.954	2.957	43
3	1	-2	2.871	2.871	36
5	0	-1	2.738	2.737	7
5	1	0	2.686	2.688	48
4	1	-2	2.532	2.533	13
6	0	0	2.422	2.423	20
0	3	1	2.256	2.257	6
2	3	0	2.234	2.231	8
2	3	1	2.154	2.154	12
3	3	-1	2.045	2.047	23
2	3	-2	1.959	1.958	39
4	0	-4	1.776	1.779	22
7	2	1	1.740	1.740	11
2	3	3	1.723	1.723	18
0	0	5	1.627	1.627	8

Tabla IV.43

Indices de Miller, intensidades relativas y espaciados  
reticulares ( $\text{\AA}$ ) del compuesto  $\text{Nd}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
2	0	0	7.24	7.21	43
1	1	0	6.31	6.30	13
0	1	1	5.300		
2	1	1	4.297	4.296	4
3	1	0	4.049	4.048	5
1	0	-2	3.882	3.881	5
3	1	-1	3.581	3.580	27
3	1	1	3.556	3.550	31
0	1	2	3.506	3.501	35
0	2	1	3.286	3.288	8
2	1	-2	3.206	3.209	43
1	2	-1	3.131	3.136	100
4	1	-1	3.098	3.091	36
4	1	1	3.008	3.005	21
2	2	-1	2.934	2.937	32
3	1	-2	2.863	2.861	38
5	0	-1	2.736		
5	1	0	2.676	2.677	49
4	1	-2	2.510	2.518	11
6	0	0	2.413	2.412	18
0	3	1	2.252	2.253	8
2	3	0	2.215	2.217	7
2	3	1	2.132	2.140	9
3	3	-1	2.035	2.035	18
2	3	-2	1.945	1.945	38
4	0	-4	1.775	1.778	11
7	2	1	1.736	1.734	12
2	3	3	1.713	1.712	16
0	0	5	1.643	1.644	9

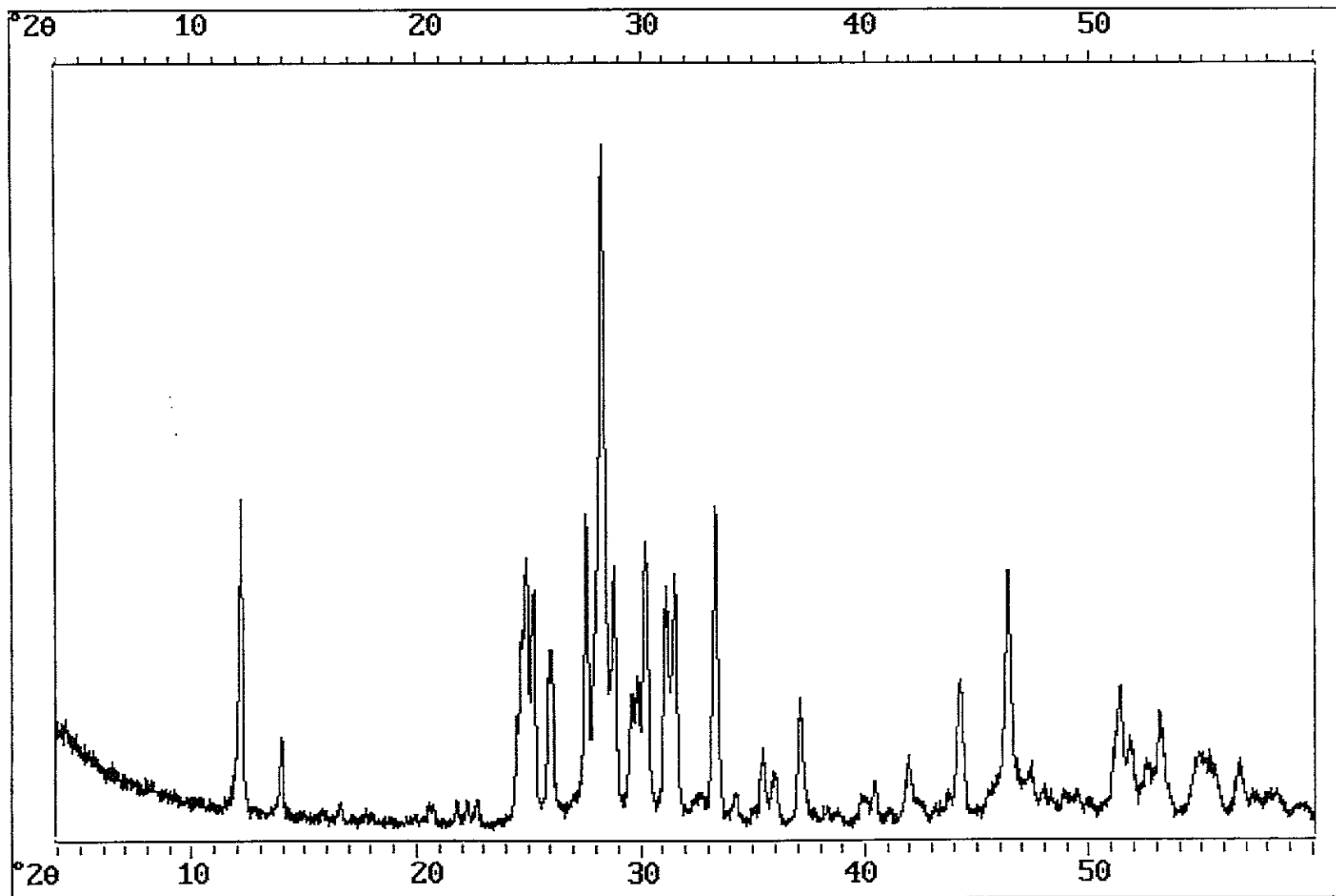


Figura IV.38

Diagrama de difracción de rayos X del compuesto  $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

#### IV.2.g. $R_2Se_3O_9$ , R = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

Como se ha indicado anteriormente, en este apartado vamos a describir el estudio de los compuestos pertenecientes a la familia  $R_2Se_3O_9$ , donde R puede ser Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu. Todos ellos se han estudiado y caracterizado aplicando las diferentes técnicas que se indican en el apartado II de esta Memoria.

##### IV.2.g.i. Análisis químico.

Como se ha descrito en apartados anteriores con compuestos pertenecientes a otras series, se ha hecho un análisis químico (ICP) de uno de los compuestos representativos de esta familia, concretamente  $Y_2Se_3O_9$ .

En la tabla IV.44 se recogen los datos obtenidos observándose un perfecto acuerdo entre los valores experimentales y los calculados teóricamente.

**Tabla IV.44**  
Análisis químico de una muestra de  $Y_2Se_3O_9$ .

Elemento	Análisis %	
	Observado	Calculado
Se	38.3	42.3
Y	30.7	31.8
O <sup>a</sup>	31.0	25.9

a= Calculado por diferencias.

##### IV.2.g.ii. Espectroscopía infrarroja.

De entre todas las fases obtenidas de composición  $R_2Se_3O_9$ , donde R puede ser cualquiera de las tierras raras que se han indicado al principio de este capítulo, se ha tomado como representativa, para hacer un espectro de absorción en el infrarrojo, la muestra  $Er_2Se_3O_9$ , cuyo espectro podemos ver en la figura IV.39. En él se identifican [15], en la zona comprendida entre 710 y 895  $cm^{-1}$ , bandas correspondientes a tensiones  $\nu(Se-O)$ ; así mismo en la región de 525 a 390  $cm^{-1}$  aparecen las vibraciones  $\nu(Se-O-Se)$  y  $\nu(O-Se-O)$ .

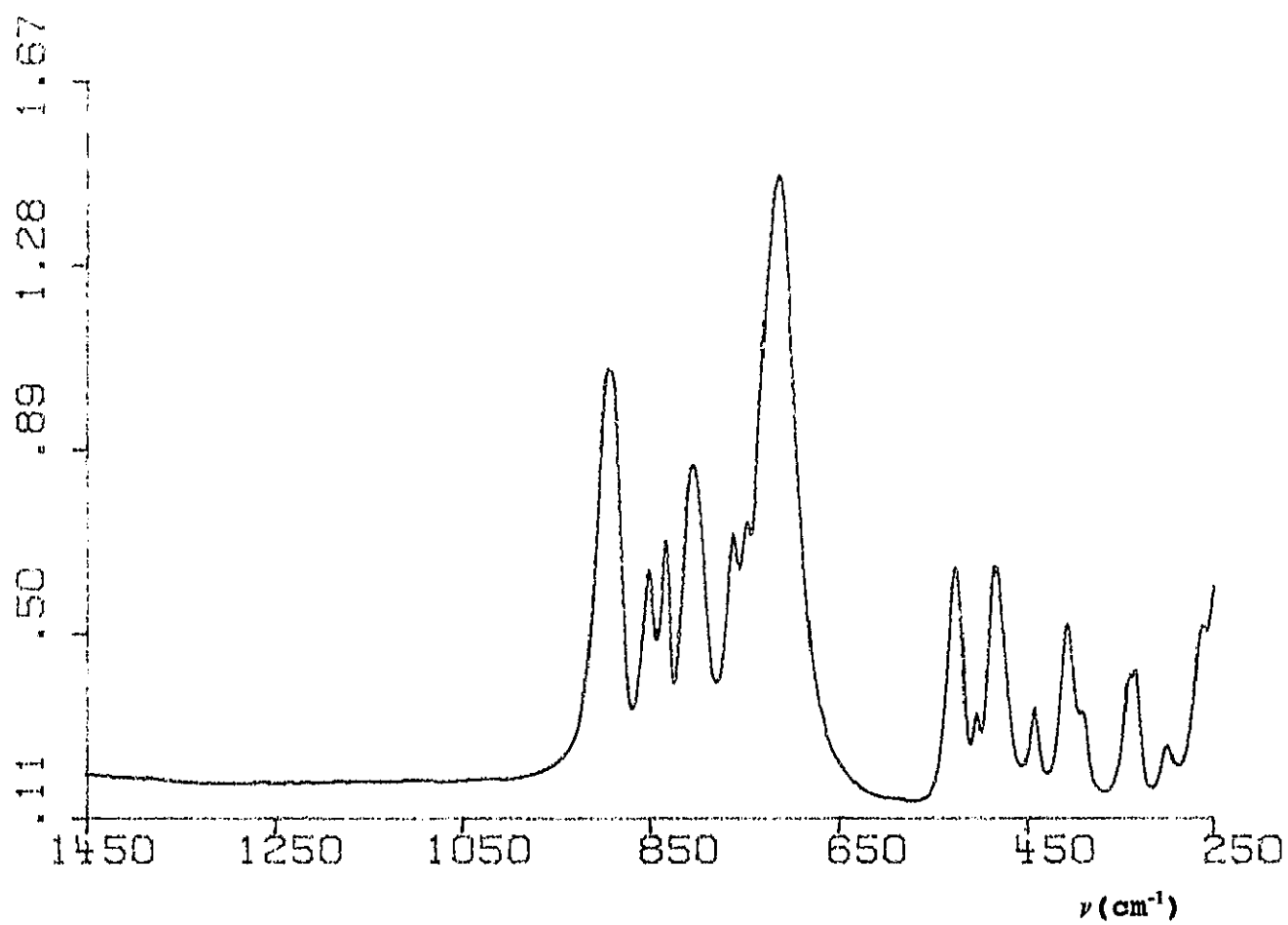
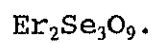


Figura IV.39

Espectro de absorción en el infrarrojo del compuesto



#### IV.2.g.iii. Estudio por difracción de rayos X.

Todas estas muestras se han estudiado aplicando la técnica de difracción de rayos X, método de polvo microcristalino. De los diagramas de difracción obtenidos de todos los compuestos pertenecientes a este grupo, se ha tomado como representativo el que corresponde al compuesto  $\text{Yb}_2\text{Se}_3\text{O}_9$  (Figura IV.40).

Estos compuestos cristalizan en el sistema monoclinico, con un grupo espacial  $P2_1/c$  (nº 14), cuyos datos de parámetros de celdilla junto con las densidades experimentales ( $D_e$ ) y cristalográficas ( $D_x$ ) se recogen en la tabla IV.45. Los datos cristalográficos se han determinado mediante el programa de cálculo TREOR-4 [70], refinándose por mínimos cuadrados, método seguido sistemáticamente a lo largo del estudio de todas las fases en polvo aquí descritas.

Los datos obtenidos a partir de los difractogramas de esta familia de compuestos permiten determinar los valores de espaciados reticulares e intensidades relativas que se recogen en las tablas IV.46 a la tabla IV.56.

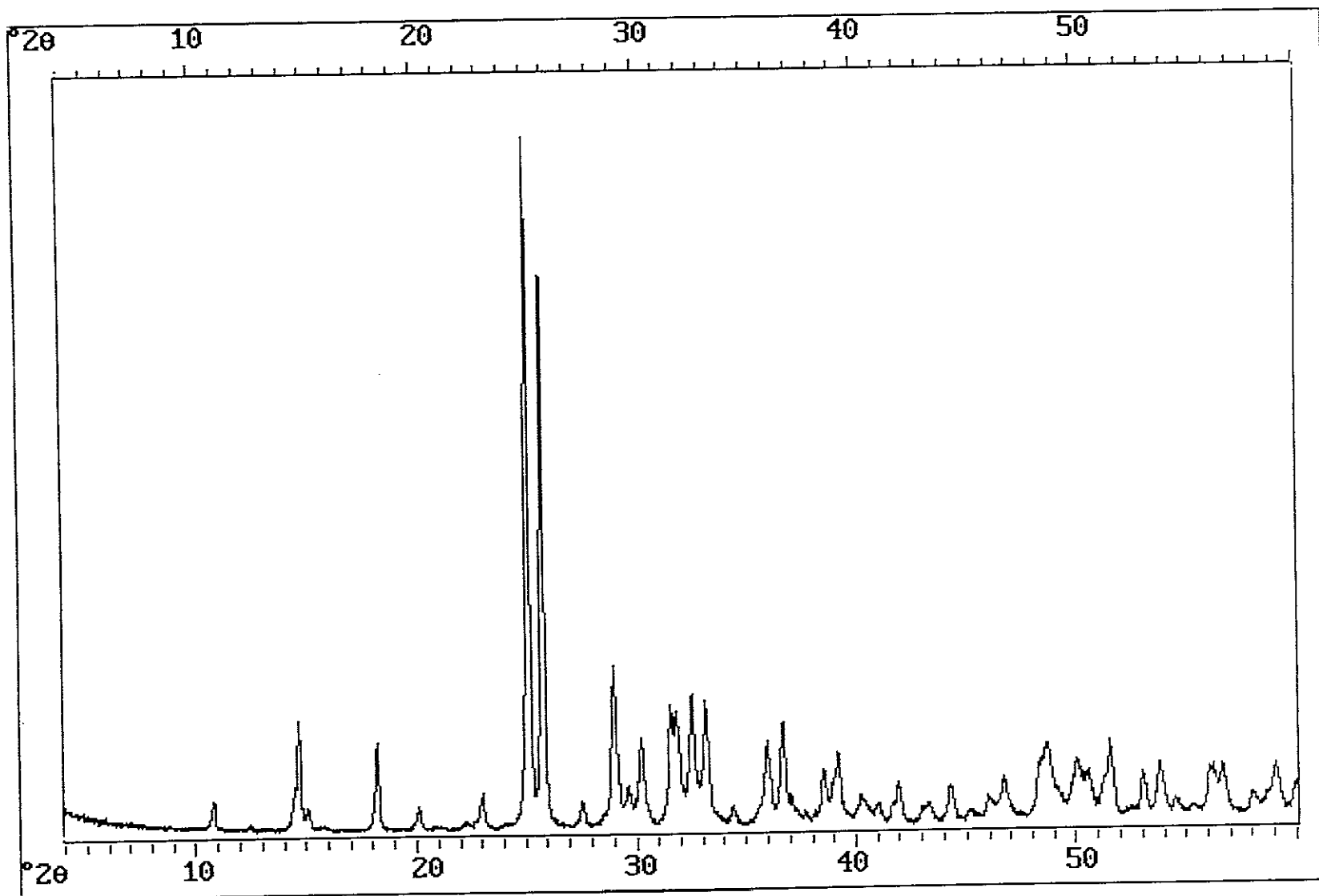


Figura IV.40

Diagrama de difracción de rayos X del compuesto  $\text{Yb}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

Tabla IV.45

Datos cristalográficos de las muestras de  $R_2Se_3O_9$ , R= Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

	Y	Sm	Eu	Gd	Tb
a (Å)	17.03(3)	17.29(1)	17.24(2)	17.124(5)	17.13(4)
b (Å)	9.74(1)	9.950(8)	9.92(1)	9.866(4)	9.85(2)
c (Å)	11.95(1)	12.129(8)	12.10(1)	12.018(3)	11.99(2)
$\beta$ (°)	106.05(9)	106.15(6)	106.25(8)	106.11(3)	106.0(2)
V (Å <sup>3</sup> )	1905(10)	2004(8)	1988(10)	1951(3)	1946(1)
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	3.9	4.5	4.6	4.7	4.7
D <sub>x</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	4.4	4.5	4.4	4.6	4.7



Tabla IV.45 (continuación)

	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
a (Å)	17.05(2)	17.03(2)	17.03(2)	16.94(2)	16.88(2)	16.85(1)
b (Å)	9.79(1)	9.78(1)	9.78(1)	9.74(2)	9.67(1)	9.65(1)
c (Å)	11.79(1)	11.93(1)	11.90(1)	11.88(2)	11.84(1)	11.81(19)
$\beta$ (°)	106.11(9)	106.29(8)	105.96(9)	105.9(1)	106.4(1)	106.1(8)
V (Å <sup>3</sup> )	1920(9)	1908(9)	1896(9)	1884(16)	1855(9)	1845(1)
D <sub>c</sub> (g. cm <sup>-3</sup> )	4.8	4.9	5.4	5.1	5.2	5.3
D <sub>x</sub> (g. cm <sup>-3</sup> )	4.7	4.8	5.2	5.0	5.2	5.0

Tabla.IV.46

Datos de espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas,  
e índices de Miller del compuesto de  $\text{Y}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
2	0	0	8.19	8.25	21
2	1	-1	6.07	5.99	1
0	2	0	4.461	4.462	1
1	1	2	4.235	4.236	10
4	1	-1	3.733	3.731	100
0	2	3	3.576	3.578	63
1	2	2	3.490	3.494	24
5	1	0	3.103	3.103	12
2	0	-4	2.978	2.981	12
4	1	2	2.838	2.835	18
3	1	-4	2.771	2.779	17
6	0	0	2.728	2.725	9
1	3	-3	2.516	2.514	12
0	3	3	2.476	2.475	7
5	3	-1	2.351	2.358	6
2	1	-5	2.321	2.315	4
7	2	-1	2.172	2.173	4
0	2	5	2.077	2.070	1
6	3	-3	2.022	2.023	3
2	0	-6	1.990	1.990	5
6	0	3	1.968	1.966	9
8	1	-4	1.901	1.901	8
8	1	1	1.889	1.888	8
6	2	3	1.831	1.832	6
8	2	1	1.824	1.825	1
2	0	6	1.759	1.768	7
3	5	-3	1.719	1.718	2
1	5	3	1.700	1.691	7
2	2	6	1.654	1.653	4
5	3	-6	1.638	1.637	10

Tabla IV.47

Datos de índices de Miller espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la muestra de  $\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
2	0	0	8.30	8.35	6
2	1	-1	6.17	6.13	18
0	2	0	4.97	4.98	10
1	1	2	4.520	4.522	3
4	1	-1	3.953	3.956	4
0	1	3	3.618	3.616	100
1	2	2	3.552	3.557	74
5	1	0	3.312	3.311	16
2	0	-4	3.152	3.151	19
4	1	2	2.878	2.874	13
3	1	-4	2.816	2.825	13
6	0	0	2.768	2.767	13
1	3	-3	2.563	2.561	14
0	3	3	2.512	2.518	14
5	3	-1	2.394	2.397	7
2	1	-5	2.366	2.360	10
7	2	-1	2.207	2.204	7
0	2	5	2.110	2.107	4
6	3	-3	2.058	2.053	5
2	0	-6	2.019	2.017	5
6	0	3	2.006	2.004	6
8	1	-4	1.931	1.933	11
8	1	1	1.895	1.899	5
6	2	3	1.860	1.860	10
8	2	1	1.837	1.833	6
2	0	6	1.784	1.784	8
3	5	-3	1.753	1.752	8
1	5	3	1.737	1.739	5
2	2	6	1.682	1.681	9
5	3	-6	1.665	1.663	9

Tabla IV.48

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de la fase de  $\text{Eu}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
2	0	0	8.3	8.4	6
2	1	-1	6.16	6.17	14
0	2	0	4.96	4.99	9
1	1	2	4.50	4.53	3
4	1	-1	3.94	3.95	4
0	1	3	3.61	3.62	100
1	2	2	3.54	3.55	84
5	1	0	3.140	3.141	21
2	0	-4	3.022	3.023	12
4	1	2	2.877	2.874	13
3	1	-4	2.810	2.818	15
6	0	0	2.769	2.763	15
1	3	-3	2.558	2.559	12
0	3	3	2.514	2.513	14
5	3	-1	2.381	2.390	7
2	1	-5	2.351	2.353	9
7	2	-1	2.200	2.199	6
0	2	5	2.103	2.103	5
6	3	-3	2.013	2.018	4
2	0	-6	2.000	1.999	7
6	0	3	1.979	1.978	3
8	1	-4	1.927	1.927	10
8	1	1	1.908	1.904	8
6	2	3	1.856	1.853	9
8	2	1	1.813	1.820	6
2	0	6	1.778	1.778	7
3	5	-3	1.747	1.748	8
1	5	3	1.732	1.732	3
2	2	6	1.678	1.672	6
5	3	-6	1.668	1.659	7

Tabla IV.49

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la fase  $\text{Gd}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_c$	$d_n$	$I/I_0$
2	0	0	8.23	8.22	7
2	1	-1	6.12	6.08	16
0	2	0	4.93	4.94	10
1	1	2	4.479	4.478	5
4	1	-1	3.915	3.917	5
0	1	3	3.585	3.586	100
1	2	2	3.521	3.526	80
5	1	0	3.121	3.124	24
2	0	-4	2.996	2.998	13
4	1	2	2.854	2.853	16
3	1	-4	2.790	2.793	17
6	0	0	2.742	2.741	17
1	3	-3	2.540	2.542	14
0	3	3	2.500	2.499	14
5	3	-1	2.372	2.372	9
2	1	-5	2.335	2.337	11
7	2	-1	2.186	2.186	7
0	2	5	2.091	2.090	6
6	3	-3	2.036	2.040	5
2	0	-6	2.000	2.001	7
6	0	3	1.987	1.987	10
8	1	-4	1.913	1.913	13
8	1	1	1.898	1.897	11
6	2	3	1.846	1.844	12
8	2	1	1.800	1.801	12
2	0	6	1.768	1.768	9
3	5	-3	1.738	1.738	10
1	5	3	1.723	1.723	6
2	2	6	1.664	1.665	11
5	3	-6	1.650	1.648	10

Tabla IV.50

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas del compuesto  $\text{Tb}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
2	0	0	8.33	8.35	12
2	1	-1	6.11	6.13	18
0	2	0	4.93	4.96	14
1	1	2	4.476		
4	1	-1	3.985		
0	1	3	3.590	3.599	100
1	2	2	3.518	3.520	86
5	1	0	3.124	3.133	47
2	0	-4	3.067	3.067	34
4	1	2	2.873	2.873	19
3	1	-4	2.798	2.802	23
6	0	0	2.749	2.756	27
1	3	-3	2.536	2.542	16
0	3	3	2.496	2.501	16
5	3	-1	2.370		
2	1	-5	2.330		
7	2	-1	2.187	2.182	9
0	2	5	2.088		
6	3	-3	2.037		
2	0	-6	1.996		
6	0	3	1.989	1.980	13
8	1	-4	1.911		
8	1	1	1.889	1.880	21
6	2	3	1.844		
8	2	1	1.802	1.799	15
2	0	6	1.763	1.764	12
3	5	-3	1.734	1.732	14
1	5	3	1.720		18
2	2	6	1.662	1.665	12
5	3	-6	1.644	1.644	8

Tabla IV.51

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la fase de  $\text{Dy}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
2	0	0	8.19	8.25	6
2	1	-1	6.084	6.082	15
0	2	0	4.900	4.906	9
1	1	2	4.460	4.460	4
4	1	-1	3.900	3.905	5
0	1	3	3.569	3.578	100
1	2	2	3.501	3.505	79
5	1	0	3.110	3.111	26
2	0	-4	2.983	2.987	14
4	1	2	2.841	2.844	18
3	1	-4	2.778	2.785	19
6	0	0	2.730	2.731	19
1	3	-3	2.521	2.530	13
0	3	3	2.481	2.480	15
5	3	-1	2.362	2.363	9
2	1	-5	2.329	2.324	11
7	2	-1	2.198	2.198	7
0	2	5	2.076	2.077	6
6	3	-3	2.028		
2	0	-6	1.994	1.995	5
6	0	3	1.975	1.974	8
8	1	-4	1.903	1.902	11
8	1	1	1.870	1.879	10
6	2	3	1.839	1.842	8
8	2	1	1.830	1.831	10
2	0	6	1.791	1.792	9
3	5	-3	1.751	1.753	7
1	5	3	1.721	1.725	8
2	2	6	1.652	1.656	9
5	3	-6	1.642	1.641	8

Tabla IV.52

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la muestra de  $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
2	0	0	8.2	8.3	5
2	1	-1	6.08	6.09	12
0	2	0	4.89	4.92	8
1	1	2	4.44	4.46	4
4	1	-1	3.893	3.900	4
0	1	3	3.570	3.579	100
1	2	2	3.491	3.499	78
5	1	0	3.101	3.106	25
2	0	-4	2.985	2.981	13
4	1	2	2.831	2.839	16
3	1	-4	2.772	2.779	19
6	0	0	2.725	2.726	19
1	3	-3	2.526	2.527	12
0	3	3	2.471	2.477	15
5	3	-1	2.351	2.357	8
2	1	-5	2.316	2.318	9
7	2	-1	2.173	2.173	5
0	2	5	2.072	2.071	6
6	3	-3	2.022	2.028	3
2	0	-6	1.991	1.990	4
6	0	3	1.964	1.968	7
8	1	-4	1.907	1.900	9
8	1	1	1.883	1.887	10
6	2	3	1.824	1.826	8
8	2	1	1.793	1.800	7
2	0	6	1.748	1.749	6
3	5	-3	1.722	1.722	9
1	5	3	1.703	1.706	3
2	2	6	1.650	1.652	9
5	3	-6	1.634	1.636	7



Tabla IV.53

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de fase  $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
2	0	0	8.16	8.20	5
2	1	-1	6.06	6.07	12
0	2	0	4.88	4.90	11
1	1	2	4.44	4.46	4
4	1	-1	3.880	3.889	5
0	1	3	3.564	3.565	100
1	2	2	3.488	3.479	74
5	1	0	3.095	3.096	40
2	0	-4	2.973	2.972	14
4	1	2	2.842	2.844	19
3	1	-4	2.772	2.770	21
6	0	0	2.719	2.715	23
1	3	-3	2.515	2.517	16
0	3	3	2.466	2.468	17
5	3	-1	2.342	2.348	10
2	1	-5	2.312	2.312	11
7	2	-1	2.163	2.165	6
0	2	5	2.062	2.061	9
6	3	-3	2.019	2.021	6
2	0	-6	1.978	1.978	7
6	0	3	1.960	1.960	10
8	1	-4	1.893	1.892	20
8	1	1	1.883	1.883	18
6	2	3	1.828	1.829	12
8	2	1	1.785	1.784	17
2	0	6	1.753		
3	5	-3	1.742	1.741	11
1	5	3	1.713	1.715	12
2	2	6	1.6675	1.6687	6
5	3	-6	1.6460	1.6460	15

Tabla IV.54

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de la fase  $\text{Tm}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
2	0	0	8.2	8.3	6
2	1	-1	6.04	6.06	16
0	2	0	4.87	4.91	12
1	1	2	4.440	4.442	5
4	1	-1	3.872	3.875	6
0	1	3	3.564	3.561	100
1	2	2	3.481	3.472	73
5	1	0	3.098	3.090	24
2	0	-4	2.960	2.967	14
4	1	2	2.829	2.823	18
3	1	-4	2.756	2.765	23
6	0	0	2.715	2.710	19
1	3	-3	2.511	2.510	13
0	3	3	2.470	2.479	16
5	3	-1	2.344	2.347	10
2	1	-5	2.308	2.307	9
7	2	-1	2.162	2.162	8
0	2	5	2.095	2.094	4
6	3	-3	2.055	2.056	7
2	0	-6	2.017	2.017	4
6	0	3	1.980	1.980	6
8	1	-4	1.883	1.887	11
8	1	1	1.881	1.882	13
6	2	3	1.827	1.827	10
8	2	1	1.808	1.807	10
2	0	6	1.781	1.780	7
3	5	-3	1.734	1.735	10
1	5	3	1.710	1.711	8
2	2	6	1.644	1.643	10
5	3	-6	1.628	1.629	11

Tabla IV.55

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la fase  $\text{Yb}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
2	0	0	8.10	8.20	5
2	1	-1	6.02	6.03	16
0	2	0	4.83	4.87	13
1	1	2	4.40	4.42	4
4	1	-1	3.860	3.862	6
0	1	3	3.546	3.544	100
1	2	2	3.457	3.452	80
5	1	0	3.071	3.078	24
2	0	-4	2.952	2.957	13
4	1	2	2.804	2.813	18
3	1	-4	2.750	2.754	20
6	0	0	2.699	2.702	19
1	3	-3	2.496	2.497	13
0	3	3	2.455	2.450	15
5	3	-1	2.332	2.337	8
2	1	-5	2.291	2.299	11
7	2	-1	2.163	2.164	4
0	2	5	2.046	2.046	7
6	3	-3	2.008	2.009	2
2	0	-6	1.973	1.974	4
6	0	3	1.945	1.946	7
8	1	-4	1.884	1.882	9
8	1	1	1.868	1.870	12
6	2	3	1.807	1.806	9
8	2	1	1.774	1.773	12
2	0	6	1.728	1.727	8
3	5	-3	1.704	1.703	9
1	5	3	1.685	1.682	4
2	2	6	1.638	1.636	9
5	3	-6	1.625	1.624	9

Tabla IV.56

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la fase  $\text{Lu}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ .

h	k	l	$d_0$	$d_c$	$I/I_0$
2	0	0	8.17	8.10	6
2	1	-1	6.01	6.00	18
0	2	0	4.86	4.82	14
1	1	2	4.41	4.40	3
4	1	-1	3.89	3.85	2
0	1	3	3.538	3.531	100
1	2	2	3.444	3.452	85
5	1	0	3.067	3.069	24
2	0	-4	2.950	2.945	13
4	1	2	2.808	2.806	16
3	1	-4	2.747	2.741	17
6	0	0	2.697	2.698	16
1	3	-3	2.491	2.490	13
0	3	3	2.451	2.450	15
5	3	-1	2.328	2.326	8
2	1	-5	2.294	2.295	9
7	2	-1	2.147	2.149	7
0	2	5	2.043	2.040	8
6	3	-3	1.963	1.962	5
2	0	-6	1.939	1.937	7
6	0	3	1.928	1.927	4
8	1	-4	1.886	1.881	11
8	1	1	1.868	1.867	14
6	2	3	1.821	1.822	10
8	2	1	1.800	1.791	8
2	0	6	1.723	1.724	8
3	5	-3	1.699	1.701	9
1	5	3	1.677	1.679	5
2	2	6	1.636	1.635	11
5	3	-6	1.619	1.620	10

#### IV.2.h. $R_2SeO_5$ , R = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

En este apartado se va a describir el estudio realizado de los materiales pertenecientes a la composición general  $R_2SeO_5$ , donde R = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

Se han estudiado y caracterizado aplicando algunas de las diferentes técnicas descritas en el apartado II de esta Memoria, tales como: análisis químico, espectroscopía en el infrarrojo y difracción de rayos X.

##### IV.2.h.i. Análisis químico.

Se ha aplicado la técnica de análisis químico por ICP a la muestra de  $Eu_2SeO_5$ . En la tabla IV.57 se presentan los datos obtenidos de este análisis, comprobándose que existe un buen acuerdo entre los valores obtenidos experimentalmente y los calculados, por tanto las fases responden a la fórmula general  $R_2SeO_5$ .

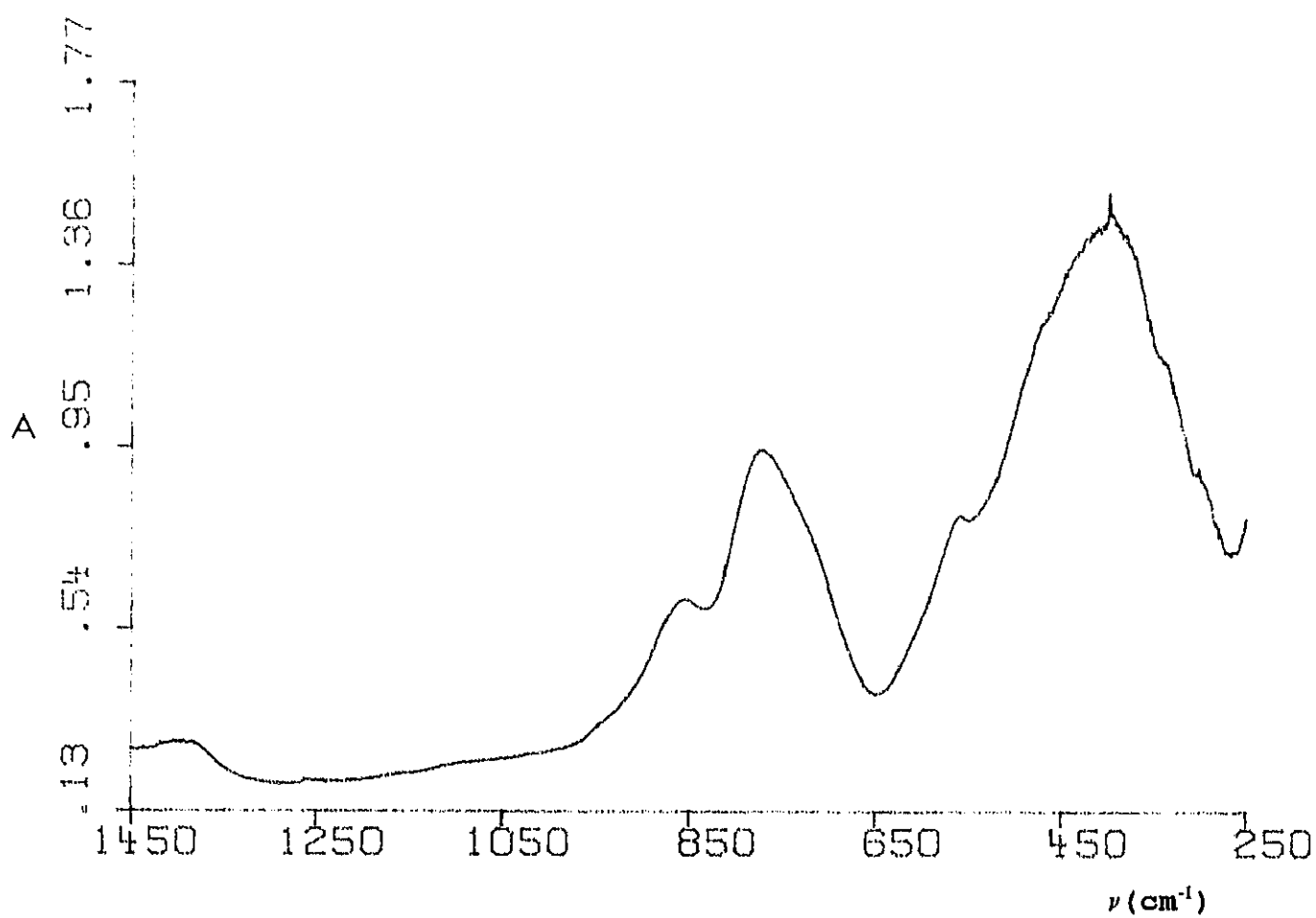
**Tabla IV.57**  
Análisis químico de  $Eu_2SeO_5$ .

Elemento	Análisis %	
	Observado	Calculado
Se	9.4	10.3
Eu	60.2	62.6
O <sup>a</sup>	30.4	27.1

a= Calculado por diferencia.

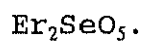
##### IV.2.h.ii. Espectroscopía infrarroja.

De todas las fases obtenidas de composición  $R_2SeO_5$  donde R puede ser cualquier tierra rara, salvo cerio y prometio, se ha tomado como representativa de este grupo una muestra de  $Er_2SeO_5$  cuyo espectro de absorción en el infrarrojo se muestra en la figura IV.41. En él se puede apreciar la existencia de una serie de bandas anchas, mucho peor definidas que en los casos de las fases descritas anteriormente, pero entre las que se asignan fácilmente



**Figura IV.41**

Espectro de absorción en el infrarrojo del compuesto



las frecuencias de vibración correspondientes las tensiones  $\nu(\text{Se-O})$ , y  $\nu(\text{Se-O-Se})$  y  $\nu(\text{O-Se-O})$  centradas a  $870\text{ cm}^{-1}$  y  $396\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

#### IV.2.h.iii. Estudio por difracción de rayos X.

Todas las muestras pertenecientes a la fase cuya composición es  $\text{R}_2\text{SeO}_6$ , se han estudiado aplicando la técnica de difracción de rayos X, por el método del polvo. De todos los diagramas de difracción que se han obtenido de estas muestras, se ha tomado como representativo el de  $\text{Tm}_2\text{SeO}_6$ , el cual puede observarse en la figura IV.42.

De los datos de difracción de rayos X obtenidos para estas muestras, se miden los valores de los espaciados reticulares e intensidades que se recogen en las tablas IV.58 a IV.71.

Estos compuestos cristalizan en el sistema ortorrómbico, en el grupo espacial Imma ( $n^\circ 51$ ), con 8 pesos fórmula por celdilla unidad. Los datos de parámetros de celdilla para todos los compuestos se recogen en la tabla IV.72. Estos datos se han determinado según el programa de cálculo TREOR-4 [70] y posteriormente, puesto que se trata de muestras con relativamente pocas líneas de difracción, se ha utilizado el programa FULLPROF [71] para el análisis de perfiles de los diagramas de difracción, sin el conocimiento previo de la estructura, generándose el diagrama calculado mediante una función pseudo-Voigt. De esta manera se han logrado afinar un total de quince parámetros, incluyendo seis coeficientes de fondo, decalaje de cero, parámetros de anchura y asimetría de picos y pseudo-Voigt, así como parámetros reticulares. Este refinamiento se llevó a efecto para diversos grupos espaciales, obteniéndose el mejor acuerdo para el anteriormente mencionado Imma.

Los datos de densidades obtenidos experimentalmente y los cristalográficos son muy próximos, apoyando que los parámetros cristalográficos determinados son correctos.

La variación detectada, tanto de los parámetros de celdilla como del volumen de red, en todas las fases de selenio y tierras raras descritas hasta el momento, sigue la ley que cabía esperar debido a la contracción lantánida. Ahora bien, las fases de composición  $\text{R}_2\text{SeO}_6$  presentan un comportamiento algo peculiar, muestran una variación justamente inversa. Las razones pueden encontrarse en diferentes hechos que hacen a estas fases "diferentes", desde un punto de vista estructural, y que serán expuestas en el siguiente capítulo de esta Memoria.

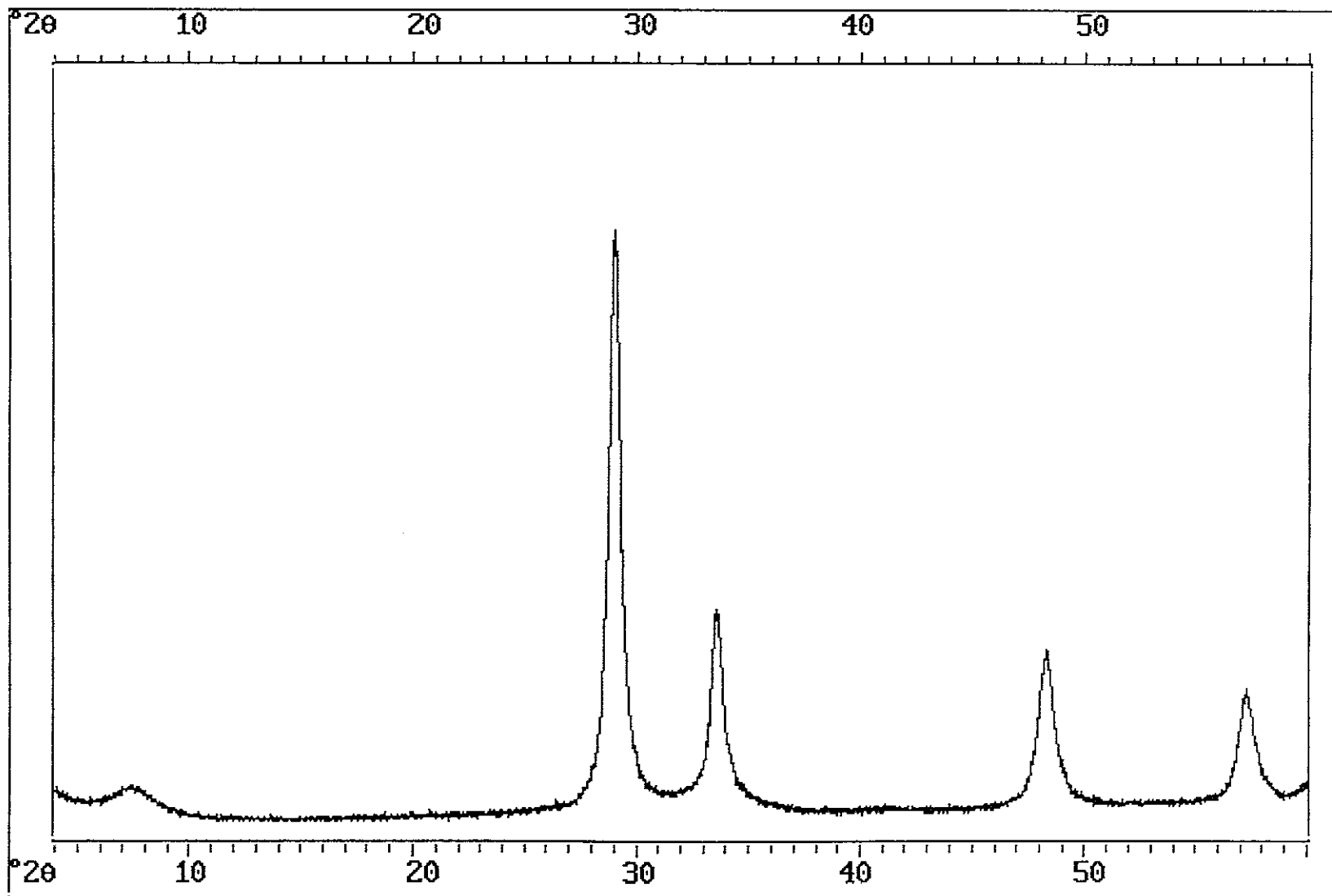


Figura IV.42

Diagrama de difracción de rayos X del compuesto  $\text{Tm}_2\text{SeO}_5$ .



**Tabla.IV.58**

Datos de espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ), intensidades relativas e índices de Miller de  $\text{Y}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
0	1	0	12.93	12.99	5
2	0	0			
0	2	0			
3	1	1			
0	3	0	4.310	4.310	3
1	3	1			
0	4	0	3.233	3.226	100
3	3	1			
6	0	0	2.806	2.802	26
6	2	0			
0	0	2			
2	0	2			
3	4	1			
2	2	2			
1	2	2			
7	2	1			
4	3	2	2.476	2.485	3
6	2	2	2.246	2.250	3
7	0	2	2.059	2.058	3
3	7	1	1.949	1.948	32
2	6	2	1.901	1.897	14
3	6	2	1.683	1.678	20
7	6	1	1.660	1.662	9
8	7	1	1.628	1.629	5
2	6	3	1.369	1.370	4

Tabla IV.59

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la fase  $\text{La}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
0	1	0	13.1	12.9	16
2	0	0	9.53	9.50	5
0	2	0	6.53	6.47	4
3	1	1	4.00	3.99	2
0	3	0			
1	3	1	3.383	3.385	7
0	4	0	3.265	3.258	100
3	3	1	3.022	3.013	3
6	0	0			
6	2	0	2.850	2.845	15
0	0	2	2.802	2.804	18
2	0	2	2.688	2.687	5
3	4	1	2.577	2.578	2
2	2	2			
1	2	2			
7	2	1			
4	3	2	2.485	2.484	3
6	2	2	1.998	1.997	23
7	0	2			
3	7	1	1.705	1.708	12
2	6	2	1.692	1.693	13
3	6	2			
7	6	1	1.625	1.625	6
8	7	1			
2	6	3			

Tabla IV.60

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{Pr}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
0	1	0	13.0	12.5	12
2	0	0	9.52	9.43	5
0	2	0	6.50	6.42	4
3	1	1			
0	3	0			
1	3	1			
0	4	0	3.252	3.244	100
3	3	1			
6	0	0			
6	2	0	2.853	2.849	23
0	0	2			
2	0	2	2.657	2.658	5
3	4	1			
2	2	2			
1	2	2			
7	2	1			
4	3	2			
6	2	2	1.986	1.989	24
7	0	2			
3	7	1	1.698	1.697	14
2	6	2	1.680	1.679	14
3	6	2			
7	6	1	1.621	1.625	6
8	7	1			
2	6	3			

Tabla IV.61

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{Nd}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_0$	$I/I_0$
0	1	0	12.9	12.1	17
2	0	0			
0	2	0			
3	1	1			
0	3	0			
1	3	1	3.22	3.28	100
0	4	0			
3	3	1			
6	0	0			
6	2	0			
0	0	2	2.822	2.821	41
2	0	2	2.716	2.720	32
3	4	1	2.610	2.602	5
2	2	2	1.957	1.960	45
1	2	2			
7	2	1			
4	3	2			
6	2	2			
7	0	2			
3	7	1			
2	6	2			
3	6	2			
7	6	1			
8	7	1	1.912	1.910	11
2	6	3	1.680	1.681	25
			1.658	1.659	14
			1.627	1.621	9
			1.604	1.606	7
			1.401	1.400	6

Tabla IV.62

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de la fase  $\text{Sm}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
0	1	0	13.1	12.9	19
2	0	0			
0	2	0			
3	1	1			
0	3	0			
1	3	1	3.27	3.23	81
0	4	0			
3	3	1			
6	0	0			
6	2	0			
0	0	2	2.826	2.821	100
2	0	2			
3	4	1			
2	2	2			
1	2	2			
7	2	1	2.778	2.774	42
4	3	2			
6	2	2			
7	0	2			
3	7	1			
2	6	2	1.981	1.977	48
3	6	2			
7	6	1			
8	7	1			
2	6	3			
			1.703	1.711	31

**Tabla IV.63**

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{Eu}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_0$	$I/I_0$
0	1	0	12.90	12.88	15
2	0	0	6.45	6.45	8
0	2	0			
3	1	1	3.92	4.00	9
0	3	0			
1	3	1			
0	4	0	3.226	3.220	100
3	3	1			
6	0	0			
6	2	0	2.821	2.812	45
0	0	2			
2	0	2			
3	4	1			
2	2	2			
1	2	2			
7	2	1			
4	3	2			
6	2	2	1.961	1.963	41
7	0	2			
3	7	1	1.682	1.685	25
2	6	2			
3	6	2			
7	6	1	1.605	1.600	8
8	7	1			
2	6	3	1.374	1.379	6

Tabla IV.64

Datos de espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ), intensidades relativas e índices de Miller de  $\text{Gd}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_0$	$I/I_0$
0	1	0	12.9	12.7	18
2	0	0			
0	2	0	6.44	6.42	10
3	1	1			
0	3	0			
1	3	1			
0	4	0	3.22	3.20	100
3	3	1			
6	0	0			
0	3	0			
6	0	0			
6	2	0	2.80	2.79	40
0	0	2			
2	0	2			
3	4	1			
2	2	2			
1	2	2			
7	2	1			
4	3	2			
6	2	2	1.948	1.939	37
7	0	2			
3	7	1	1.679	1.678	27
2	6	2			
3	6	2			
7	6	1	1.599	1.594	10
8	7	1			
2	6	3	1.367	1.369	8

**Tabla IV.65**

Datos de espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ), intensidades relativas e índices de Miller de  $\text{Tb}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
0	1	0	13.0	12.7	11
2	0	0			
0	2	0	6.5	6.3	6
3	1	1			
0	3	0			
1	3	1			
0	4	0	3.25	3.20	100
3	3	1			
6	0	0	3.125	3.129	37
6	2	0	2.815	2.811	37
0	0	2	2.721	2.720	18
2	0	2			
3	4	1			
2	2	2			
1	2	2			
7	2	1			
4	3	2			
6	2	2	1.956	1.950	34
7	0	2	1.909	1.907	15
3	7	1	1.690	1.687	23
2	6	2	1.666	1.667	13
3	6	2	1.634	1.635	10
7	6	1	1.608	1.607	7
8	7	1			
2	6	3	1.375	1.379	7



Tabla IV.66

Datos de espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ), intensidades relativas e índices de Miller de  $\text{Dy}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
0	1	0	12.93	12.88	16
2	0	0			
0	2	0			
3	1	1			
0	3	0			
1	3	1	3.232	3.236	100
0	4	0			
3	3	1			
6	0	0			
6	2	0			
0	0	2	2.811	2.802	38
2	0	2			
3	4	1			
2	2	2			
1	2	2			
7	2	1	1.953	1.959	34
4	3	2			
6	2	2			
7	0	2			
3	7	1			
2	6	2	1.684	1.688	25
3	6	2			
7	6	1			
8	7	1			
2	6	3			
			1.6292	1.6295	6

Tabla IV.67

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{Ho}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
0	1	0	12.9	12.7	8
2	0	0			
0	2	0			
3	1	1			
0	3	0			
1	3	1	3.23	3.21	100
0	4	0			
3	3	1			
6	0	0			
6	2	0			
0	0	2	2.801	2.802	36
2	0	2			
3	4	1			
2	2	2			
1	2	2			
7	2	1			
4	3	2			
6	2	2			
7	0	2			
3	7	1			
2	6	2	1.680	1.678	22
3	6	2	1.624	1.625	9
7	6	1	1.366	1.367	6
8	7	1			
2	6	3			

Tabla IV.68

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de  $\text{Er}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
0	1	0	12.9	12.7	7
2	0	0			
0	2	0			
3	1	1			
0	3	0			
1	3	1	3.24	3.25	100
0	4	0			
3	3	1			
6	0	0			
6	2	0			
0	0	2	2.81	2.79	39
2	0	2			
3	4	1			
2	2	2			
1	2	2			
7	2	1	1.954	1.950	32
4	3	2			
6	2	2			
7	0	2			
3	7	1			
2	6	2	1.687	1.678	25
3	6	2			
7	6	1			
8	7	1			
2	6	3			
			1.632	1.638	10

Tabla IV.69

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de la muestra de  $\text{Tm}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
0	1	0	12.9	12.5	9
2	0	0			
0	2	0			
3	1	1			
0	3	0			
1	3	1	3.24	3.25	100
0	4	0			
3	3	1			
6	0	0			
6	2	0			
0	0	2	2.793	2.811	39
2	0	2			
3	4	1			
2	2	2			
1	2	2			
7	2	1			
4	3	2			
6	2	2			
7	0	2			
3	7	1			
2	6	2	1.686	1.678	25
3	6	2			
7	6	1			
8	7	1			
2	6	3			
			1.632	1.635	10

Tabla IV.70

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares ( $\text{\AA}$ ) e intensidades relativas de  $\text{Yb}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_o$	$I/I_o$
0	1	0	13.0	12.9	9
2	0	0			
0	2	0			
3	1	1			
0	3	0			
1	3	1	3.25	3.21	100
0	4	0			
3	3	1			
6	0	0			
6	2	0			
0	0	2	2.81	2.77	39
2	0	2			
3	4	1			
2	2	2			
1	2	2			
7	2	1			
4	3	2			
6	2	2			
7	0	2			
3	7	1			
2	6	2	1.959	1.963	34
3	6	2			
7	6	1			
8	7	1			
2	6	3			
			1.693	1.697	28
			1.638	1.640	10

Tabla IV.71

Datos de índices de Miller, espaciados reticulares (Å) e intensidades relativas de  $\text{Lu}_2\text{SeO}_5$ .

h	k	l	$d_c$	$d_0$	$I/I_0$
0	1	0	13.0	13.1	9
2	0	0			
0	2	0			
3	1	1	4.33	4.31	4
0	3	0			
1	3	1			
0	4	0	3.24	3.21	100
3	3	1			
6	0	0			
6	2	0	2.82	2.77	35
0	0	2			
2	0	2			
3	4	1	1.962	1.967	30
2	2	2			
1	2	2			
7	2	1	1.691	1.693	26
4	3	2			
6	2	2			
7	0	2	1.637	1.630	10
3	7	1			
2	6	2			
3	6	2			
7	6	1			
8	7	1			
2	6	3			

Tabla IV.72

Datos cristalográficos de los compuestos  $R_2\text{SeO}_5$ , R= Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y y Lu.

	Y	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
a (Å)	18.689(2)	19.008(3)	19.051(3)	18.838(4)	18.803(4)	18.817(4)	18.696(3)
b (Å)	12.931(1)	13.061(2)	13.009(2)	12.884(3)	13.072(3)	12.905(3)	12.889(2)
c (Å)	5.4172(7)	5.6039(8)	5.534(1)	5.4320(7)	5.556(1)	5.455(1)	5.416(1)
v (Å <sup>3</sup> )	1309.2(8)	1391(1)	1372(1)	1318(2)	1366(2)	1325(2)	1305(1)
D <sub>x</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	3.4	4.2	4.3	4.5	4.5	4.6	4.8
D <sub>x</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	3.5	4.4	4.2	4.5	4.5	4.6	5.5

Tabla IV.72 (continuación)

	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
a (Å)	18.748(4)	18.728(4)	18.653(3)	18.719(3)	18.724(4)	18.742(3)	18.794(4)
b (Å)	12.981(2)	12.930(2)	12.908(2)	12.953(2)	12.944(2)	13.007(2)	12.979(3)
c (Å)	5.4417(9)	5.431(1)	5.3998(9)	5.4388(9)	5.442(1)	5.4568(9)	5.462(19)
v (Å <sup>3</sup> )	1324(1)	1315(1)	1300(1)	1319(1)	1319(1)	1330(1)	1332(2)
D <sub>c</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	4.8	4.9	5.0	5.0	5.1	5.8	6.1
D <sub>x</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	4.7	5.0	5.2	5.4	5.5	6.1	6.2



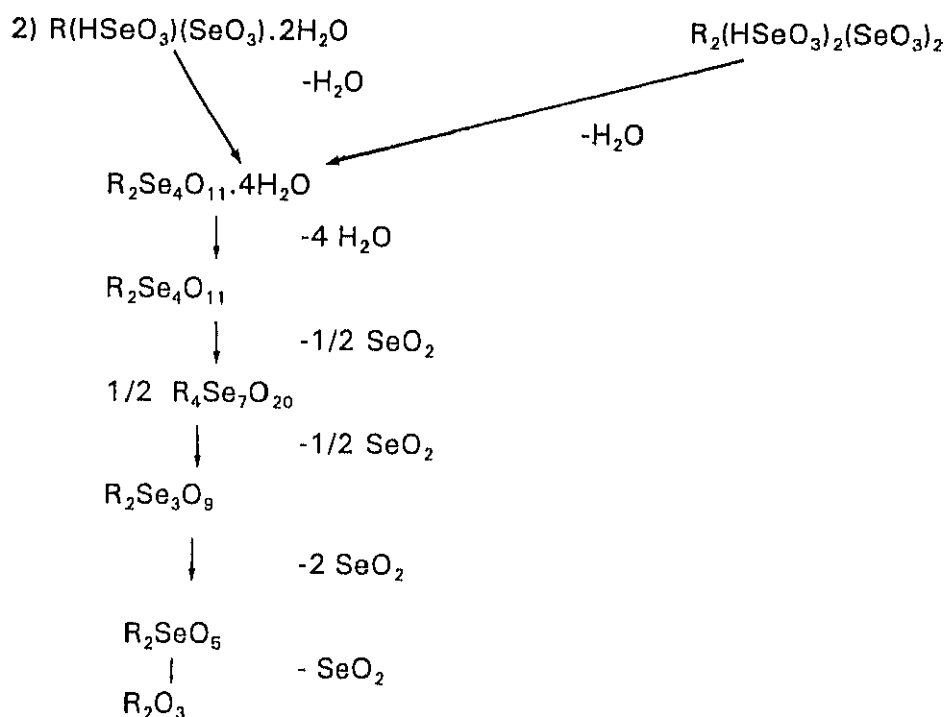
## V. DISCUSION GENERAL

Como ya se ha dicho al comienzo de esta Memoria, el objetivo que se planteó a la hora de iniciar este trabajo era el estudio de un nuevo sistema,  $R\text{-Se-O}_2$ , del que no existían antecedentes bibliográficos. Además, se pretendía caracterizar químicamente las nuevas fases obtenidas.

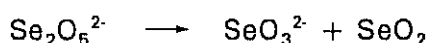
Ambos objetivos han sido cumplidos, al ponerse a punto sistemas de síntesis que han permitido obtener ocho series isomorfas diferentes de fases anhidras de selenitos de tierras raras, en forma de polvo microcristalino, más dos fases hidrogenadas, una de ellas hidratada, en forma de cristales únicos.

Todas estas fases pueden considerarse relacionadas entre sí, ya que pueden obtenerse por descomposición térmica de su precedente más rica en selenio, o en el caso de las más ricas en este elemento, por eliminación de agua en la fase hidratada o hidrogenada correspondiente. Esto, junto con el hecho de haber podido resolver las dos estructuras cristalinas de las fases  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ , ha permitido obtener ciertas conclusiones generales a cerca de las características estructurales de las fases anhidras que se pueden obtener a partir de ellas.

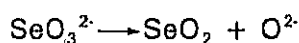
En primer lugar, se puede establecer un esquema general, independientemente de las estructuras cristalográficas, de los procesos de descomposición térmica que tienen lugar en estas fases:



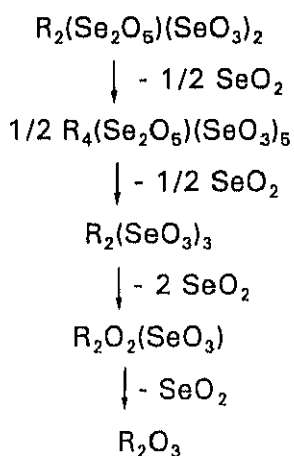
Ahora bien, sabiendo que las estructuras de ambas fases hidrogenadas tienen como principal hecho común su carácter bidimensional, ya que están constituidas por capas infinitas en las que participan tanto los poliedros R-O como los grupos  $\text{HSeO}_3^-$  y  $\text{SeO}_3^{2-}$ , y que éstas se unen entre sí mediante enlaces de hidrógeno, es lógico pensar que la eliminación total de agua para dar lugar a una fase anhidra, ha de ocurrir a través de un mecanismo en el cual dos iones hidrogenoselenito se unen dando lugar a un ión diselenito y una molécula de agua, que se eliminará del medio. De esta manera, se podrían formular las fases  $\text{R}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$  más correctamente como  $\text{R}_2(\text{Se}_2\text{O}_6)(\text{SeO}_3)_2$ , las cuales deberán tener un carácter más tridimensional, por las uniones de las capas primitivas de las fases hidrogenadas, a través de los grupos diselenito. Partiendo de esta fase, las sucesivas pérdidas de moléculas de  $\text{SeO}_2$ , implicarán primero la descomposición de los grupos diselenito



y finalmente de los grupos selenito

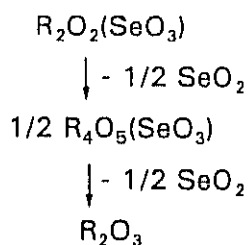


con lo que los procesos de descomposición de las fases anhidras se deben esquematizar más correctamente de la siguiente manera:



Todos estos hechos que podrían considerarse como meras suposiciones, se han puesto de manifiesto por los datos de espectroscopía infrarroja, los cuales confirman la presencia de los grupos  $\text{SeO}_3^{2-}$  y  $\text{Se}_2\text{O}_6^{2-}$  esperados.

Finalmente, en muchos de los análisis térmicos realizados (Figura V.1) se observa como el último efecto consiste realmente en dos o más procesos que ocurren muy próximos o solapados, y que podrían ser formulados como :



Hasta el momento, la fase intermedia no ha podido ser aislada en ningún caso.

Puesto que todas las fases anhidras sólo han podido ser obtenidas en forma de polvo microcristalino, con excepción de los pequeños cristales de  $Pr_2Se_4O_{11}$  y  $Pr_2Se_3O_9$ , no ha sido posible llevar a cabo un estudio estructural completo de las mismas, pero sí se intentó completar los datos obtenidos mediante difracción de rayos X con los aportados por la microscopía electrónica y difracción de electrones, técnicas complementarias a la anterior. Desgraciadamente, todas las muestras han resultado ser inestables a la acción del haz de electrones, con lo que por el momento no ha sido posible deducir ningún dato interesante que complete o confirme los resultados determinados por difracción de rayos X.

Otro dato digno de ser tenido en cuenta, es el del volumen por anión,  $V_A$ . Se define para materiales tales como óxidos y fluoruros, como el volumen que ocupa cada anión en una determinada red, obteniéndose de forma sencilla dividiendo el volumen de la celdilla por el número total de aniones existentes en la misma. Para estructuras que presentan un empaquetamiento cuasi compacto, su valor oscila entre 14 y 21 Å<sup>3</sup>. Ahora bien, el par libre asociado a cada catión Se(IV) puede considerarse como una esfera que ocupa un volumen en el espacio del mismo orden de magnitud que el ocupado por un anión O<sup>2-</sup> o F<sup>-</sup> y, por tanto, debe contarse como un anión más, tal y como se ha demostrado en numerosos ejemplos [8,37,51,78].

En el caso de los compuestos descritos en esta Memoria, los valores medios de los volúmenes por anión son de:

- $La_2Se_4O_{11}$	$V_A = 17.7 \text{ Å}^3$
- $Pr_2Se_4O_{11}$	$V_A = 16.6 \text{ Å}^3$
- $R_2Se_4O_{11}$ , R = Gd, Dy y Ho	$V_A = 19.1 \text{ Å}^3$

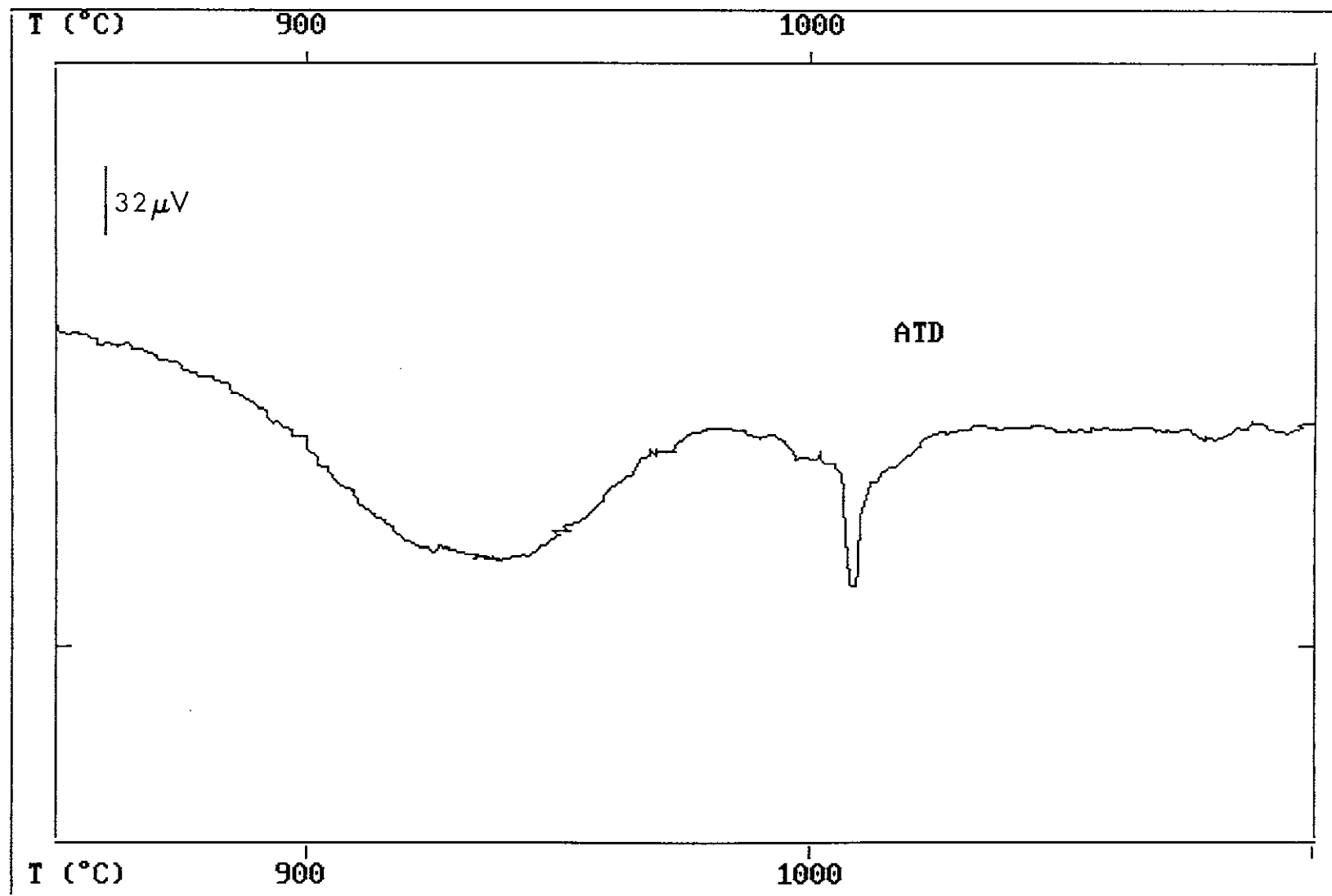


Figura V.1

Análisis térmico diferencial (ATD) del compuesto  $\text{Y}_2\text{SeO}_5$ .

- $R_2Se_4O_{11}$ , R = Y, Er, Tm, Yb y Lu	$V_A = 14.4 \text{ \AA}^3$
- $R_4Se_7O_{20}$ , R = Pr, Nd, Sm, Eu y Tb	$V_A = 20.1 \text{ \AA}^3$
- $R_2Se_3O_9$ , R = La, Pr y Nd	$V_A = 17.2 \text{ \AA}^3$
- $R_2Se_3O_9$ , R = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu	$V_A = 19.9 \text{ \AA}^3$
- $R_2SeO_6$ , R = Todas las tierras raras utilizadas	$V_A = 27.7 \text{ \AA}^3$

Como puede apreciarse, estos valores son del orden de magnitud que cabría esperar para un tipo de materiales como los que se está tratando, excepto en el caso de las fases  $R_2SeO_6$ . Este hecho, junto con la variación no regular de los parámetros de celdilla en función del radio iónico de la tierra rara (Tabla IV.72), a diferencia de lo que ocurre para las otras series isomorfas estudiadas (apartados IV.2.a.iv, IV.2.b.ii y Tablas IV.22, IV.30, IV.40 y IV.45), hace pensar en ciertas peculiaridades de estos materiales.

En efecto, si atendemos a las fórmulas propuestas en este mismo capítulo para todos los selenitos estudiados, vemos que los compuestos  $R_2SeO_6$  son los únicos que no están constituidos únicamente por cationes  $R^{3+}$  y aniones  $SeO_3^{2-}$  o  $Se_2O_6^{2-}$ . Por otra parte, aunque los diagramas de difracción de rayos X muestran fases globalmente isoestructurales, y como tal han sido tratadas a la hora de la obtención de los parámetros de red, si se comparan con detalle los diagramas correspondientes a dos fases pertenecientes a esta serie, como por ejemplo  $Nd_2SeO_6$  y  $Ho_2SeO_6$  (Figura V.2), se aprecian notables diferencias que debido a la no muy alta cristalinidad de los productos, inherente a su método de preparación, es difícil de aclarar.

Finalmente, el desmesurado valor del volumen por anión determinado para estos compuestos, puede explicarse teniendo en cuenta que en el empaquetamiento existente en la red, no participan solo los aniones y los pares libres, sino también los cationes de tierra rara, ocupando los Se(IV) ciertos huecos de simetría tetraédrica ( $O_3E$ ). Existen precedentes de este tipo de empaquetamiento, éste es el caso por ejemplo de las fases  $R_2Te_4O_{11}$  [51], en el que cuando la estructura se describe como próxima a un empaquetamiento hexagonal compacto, los iones  $R^{+3}$  ocupan posiciones de anión, en la subred aniónica, ocupando los Te(IV) determinadas posiciones de simetría de bipirámide trigonal. Al aplicar este criterio, el valor del volumen por anión se ve rebajado de 17.1 a  $15.1 \text{ \AA}^3$  para los compuestos  $R_2Te_4O_{11}$ , y para los selenitos  $R_2SeO_6$  de  $27.7 \text{ \AA}^3$  al mucho más razonable de  $20.8 \text{ \AA}^3$ .

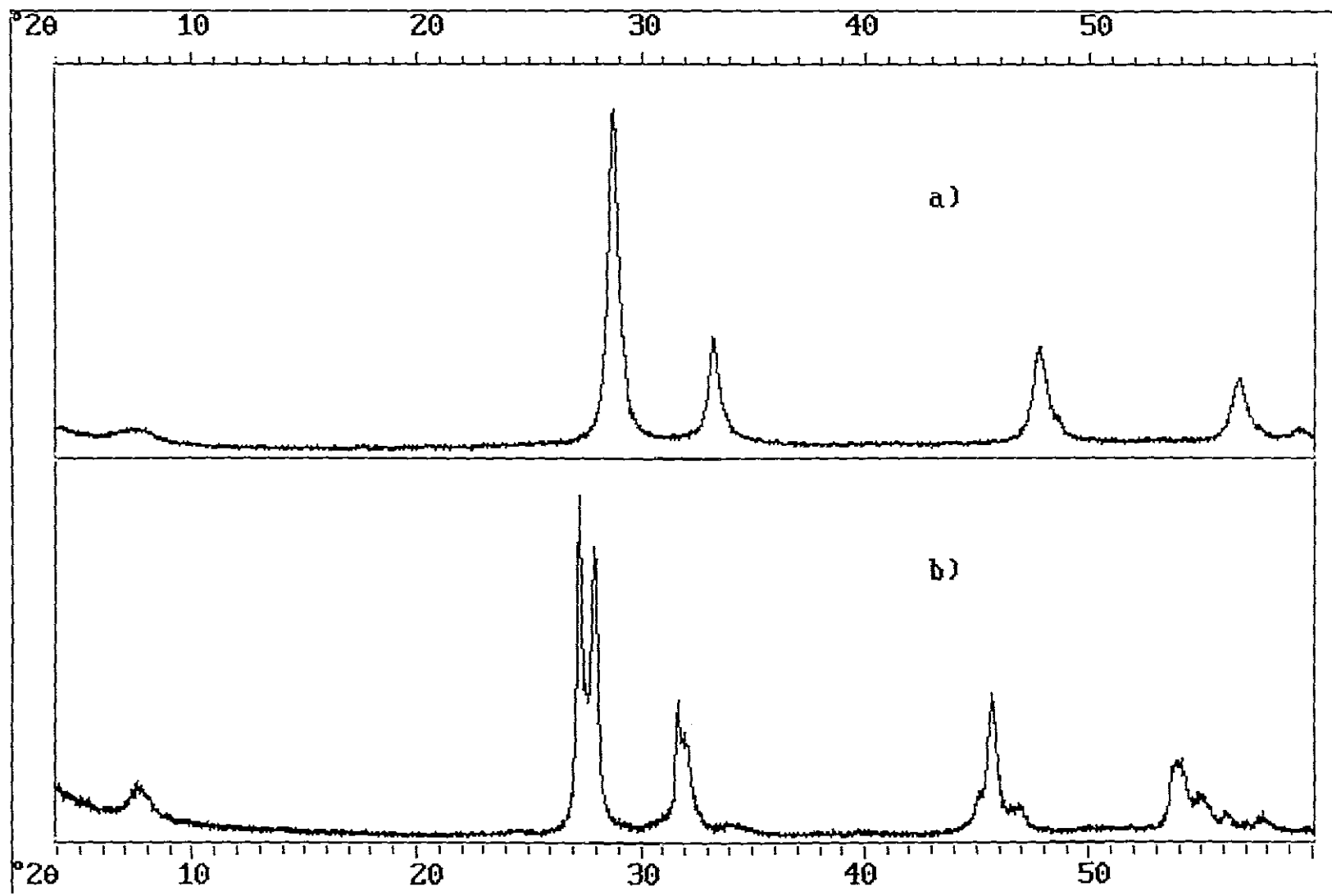


Figura V.2

Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de a)  $\text{Ho}_2\text{SeO}_5$  y b)  $\text{Nd}_2\text{SeO}_5$ .

Es indiscutible que el trabajo que se describe en esta Memoria constituye un aporte al estudio de fases mixtas de tierras raras y elementos semimetálicos, además cubre la laguna existente en el conocimiento de fases anhidras de selenio, tierras raras y oxígeno.

No obstante, queda también claro que aunque la labor más ardua de búsqueda de fases y caracterización de las mismas ha sido completada, queda un amplio camino que recorrer para conocer en profundidad estas fases y sus posibles aplicaciones. De esta manera, se continuará este trabajo con la medida de propiedades magnéticas y ópticas de estos materiales, a la vez que se ensayarán nuevos métodos para el crecimiento de monocristales de fases anhidras, que permitan el conocimiento en profundidad de sus características estructurales, imprescindibles en la mayor parte de los casos para la interpretación de las medidas ópticas y magnéticas realizadas.



## **VI. CONCLUSIONES**

El conjunto de los resultados obtenidos en este trabajo ha permitido establecer las siguientes conclusiones:

1. Se han aislado un total de 46 nuevos compuestos anhidros, hidrogenados o hidratados con selenio, tierras raras y oxígeno, las cuales se agrupan en 10 tipos estructurales diferentes, no descritos hasta el momento.
2. Las fases hidrogenadas se han aislado en forma de cristales únicos, obtenidos por aplicación de un método original de síntesis que incluye: la preparación de un vidrio precursor, y la síntesis pseudohidrotermal a partir del mismo. Sus fórmulas son  $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ .
3. Se ha resuelto la estructura cristalina de ambos compuestos mediante difracción de rayos X por el método del cristal único. Sus datos cristalográficos son:

$\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

$a = 6.699(4) \text{ \AA}$ ;  $b = 7.101(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 16.39(2) \text{ \AA}$ ;  $V = 779.6(9) \text{ \AA}^3$

Sistema cristalino: ortorrómbico; G.E. =  $P2_12_12_1$ ;  $Z = 4$

$R = 0.043$ ;  $R_w = 0.036$

$\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ :

$a = 7.0471(8) \text{ \AA}$ ;  $b = 8.3480(8) \text{ \AA}$ ;  $c = 18.987(3) \text{ \AA}$ ;  $V = 1117.0(8) \text{ \AA}^3$

Sistema cristalino: ortorrómbico; G.E. =  $Pbc2_1$ ;  $Z = 4$

$R = 0.040$ ;  $R_w = 0.047$

4. Ambas estructuras están constituidas por capas infinitas en las que participan los poliedros R-O (prismas triangulares biapuntados o cubos biapuntados en cis), y los grupos selenito e hidrogenoselenito. La cohesión entre estas capas se asegura mediante enlaces de hidrógeno.
5. Las fases anhidras se han obtenido mediante síntesis directa a partir de dióxido de selenio y el óxido de la tierra rara correspondiente más estable, o por descomposición térmica de las fases más ricas en selenio o hidrogenadas. Sus fórmulas son  $\text{R}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{R}_4\text{Se}_7\text{O}_{20}$ ,  $\text{R}_2\text{Se}_3\text{O}_9$  y  $\text{R}_2\text{SeO}_5$ .

6. Los compuestos de fórmula  $R_2Se_4O_{11}$  cristalizan en 4 tipos estructurales diferentes.
  - $R = La$ . monoclinico.
  - $R = Pr$ . ortorrómbico.
  - $R = Gd, Dy$  y  $Ho$ . monoclinico.
  - $R = Y, Er, Tm, Yb$  y  $Lu$ . monoclinico.
  
7. Las fases  $R_4Se_7O_{20}$  se obtienen únicamente para las tierras raras de  $Pr, Nd, Sm, Eu$  y  $Tb$ , siendo todas ellas isoestructurales, con una simetría ortorrómbica.
  
8. En el caso de los compuestos  $R_2Se_3O_9$  nuevamente aparecen dos tipos estructurales distintos en función de la tierra rara de que estén constituidos.
  - $R = La, Pr$  y  $Nd$  monoclinico.
  - $R = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  y  $Lu$  monoclinico.
  
9. Por último, las fases de composición  $R_2SeO_6$ , en la que  $R$  son todas las tierras raras excepto cerio y prometio, presentan simetría ortorrómbica.
  
10. El estudio del comportamiento térmico de estos nuevos materiales ha permitido, por una parte, establecer su estabilidad frente a la temperatura y por otra, en algunos casos, obtener nuevas fases procedentes de otras más ricas en selenio o hidrogenadas.
  
11. Mediante el estudio por difracción de rayos X, método de polvo, de estos compuestos, se han obtenido sus constantes cristalográficas, simetrías reticulares y grupos espaciales posibles. Una excepción la constituyen las fases,  $Pr_2Se_4O_{11}$  y  $R_2Se_3O_9$  ( $R = La, Pr$  y  $Nd$ ) que pudieron ser aislados como cristales únicos por descomposición térmica de monocristales de una fase hidrogenada y cuyo estudio estructural previo se efectuó por la técnica del cristal único.

12. Los espectros de absorción en el infrarrojo de estos materiales se han interpretado por comparación con oxocompuestos relacionados. La forma y posición de las distintas bandas confirma, en los casos de compuestos de igual estequiometría, la existencia de fases isoestructurales o polimórficas.
13. Se ha discutido la existencia de grupos selenitos o diselenito en todas las fases, en base a los datos estructurales, de descomposición térmica y de infrarrojo obtenidos.
14. El presente estudio constituye un aporte al conocimiento de la química del selenio y rellena la laguna existente en cuanto a la existencia de selenitos anhidros de tierras raras.
15. La realización de medidas físicas, tales como medidas magnéticas u ópticas, actualmente en curso, de las nuevas fases obtenidas en este estudio permitirán establecer las posibles aplicaciones de estos materiales para su uso técnico.

## VII. BIBLIOGRAFIA

1. J.A. Haglund, O. Hunter Jr., J. Am. Ceram. Soc. **56** (1973) 327.
2. V.M. Goldschmidt, F. Ulrich, T. Barth, Norske Videnskaps Akad. Skrifter; Oslo, I., Mat.Naturv. K.L. **5** (1924) 5.
3. V.M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde, Norske Videnskaps- Akad. Skrifter; Oslo, I., Mat. Naturv. K.L. **7** (1925) 7.
4. W.H. Zachariasen, Z. Phys Chem. **123** (1926) 134.
5. L. Pauling, Z. Kristallogr. **A 69** (1928) 415.
6. H. Müller-Buschbaun, H.G. Von Schenering, Acta Cryst., **6** (1965) 741.
7. J.P. Caro, J. Less-Common. Met. **16** (1968) 367.
8. B.G. Hyde, S. Andersson, Inorganic Crystal Structures, J. Wiley and Sons Eds. (1989).
9. R.M. Douglas, E. Staritzky, Anal.Chem., **28** (1956) 552.
10. D.T. Cromer, J. Phys. Chem. **61** (1957) 753.
11. L. Pauling, M.D. Shappel, Z. Kristallogr, **75** (1930) 128.
12. O'Keeffee, M. Andersson, Acta. Cryst. A **33** (1977) 94.
13. G. Brauer, Structural and Solid State Chemistry of Pure Rare Earth, L. Eyring., Ed., Progress in the Science and Technology of the Rare Earth, Pergamon Press, vol. 2, (1966).
14. P. Aldebert, J. P. Traverse, Mat. Res. Bull. **14** (1979) 303.
15. K. A. Gschneidner Jr, L. Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths vols. 3,9 (1979).
16. T.D. Chikalla, C.E. McNeilly, F.P. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **55** (1972) 428.
17. Rare earth oxides. Key Engineering Materials Vols **68** (1992). Copyright trans tech publications, Swizerland.
18. U. Lott, H. Rickert, C. Keller, J. Inorg. Nucl. Chem. **31** (1969) 3437.
19. I. A. Vasilleva, Ya.I. Gerasiniov, A.F. Majorova, I.V. Pervova, Doke Akad.Nauk SSR **221** (1975) 865.
20. P. Pascal, Complements au Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris (1977).
21. J.D. McCulloug, Amer. Chem. Soc. **59** (1937) 789.
22. K. Stahl, J.P. Legros, J. Galy, Z. Krist. **202** (1992) 99.
23. R.A. Burley, Mater. Res. Bull. **3** (1968) 735.
24. A. Alix, Z. Naturforsch. **27-A** (1972) 594.
25. S.N. Cesareo, J. Chem. Phys. **55** (1971) 5834.
26. P.A. Giguere, M. Falk, Spectrochim. Acta. **16** (1960) 1.

27. G.A. Ozin, A. Vander Voet, *J. Mol. Structure*. **10** (1971) 173.
28. D. Boal, G. Briggs, H. Huber, G.A. Ozin, E.A. Robinson, A. Vander Voet, *J. Chem. Soc* 1971, D.p. 686, *Nature Phys. Sci.* **231** (1971) 174.
29. H. Takeo, E. Hirota, Y. Morino, *J. Mol. Spectroscopy* **34** (1970) 370; *ibid*, 41 (1972) 420.
30. R. Paetzold, H. Amoulong, *Z. Anorg. All. Chem.* **337** (1965) 225.
31. F.C. Mijlhoff, *Rec. Trav. Chim. Pays.Bas*, **84** (1965) 74.
32. G.M. Schwab, A. Kritikos, *Naturwiss.* **55** (1968) 228.
33. E.E. Sidorova, S.N. Kondratév, K.N. Mochalov, G. I. Blagovesh-Chenskaya, K. P. Pribylov, *Naturwiss.* **17** (1972) 299.
34. H.G. Jerschkewitz, K. Menning, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **319** (1962) 82.
35. C. Pico, A. Castro, M.L. Veiga, E. Gutiérrez Puebla, M.A. Monge, C. Rufz Valero, *J. Solid State Chem.* **63** (1986) 172.
36. J.A. Alonso, A. Castro, E. Gutiérrez Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Rufz Valero, *J. Solid State Chem.* **69** (1987) 36.
37. J.A. Alonso, A. Castro, R. Enjalbert, J. Galy, I. Rasines, *J. Chem. Soc. Dalton trans.* (1992) 2551.
38. M.J. Redman, W.P. Binnie, J.R. Carter, *J. Less-Common. Metals* **16** (1968) 407.
39. G. Blasse, H.S. Kiliaan. **117** (1986) L23.
40. G. Adachi, T. Higuchi, J. Shiokawa., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33** (1971) 1520.
41. S.N. Nasonava, V.V. Serebrennikov, G.A. Narnov, *J. Inorg. Chem.* **18** (1973) 1095.
42. P. García Casado, A. Mendiola, I. Rasines, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 2902.
43. C.M. Marcano, Ph. Dr. Thesis, Madrid, (1986).
44. Kh.M. Kurbanov, I.K. Butikova, A.G. Gukalova, V.P. Ciyakin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **281** (1985) 1119.
45. C.M. Marcano, I. Rasines, A. Vegas, L.C. Otero-Díaz, *Z. Anorg. allg. Chem.* **555** (1987) 176.
46. G. Blasse, H.S. Kiliaan, *Inorg. Chim. Acta* **117** (1986) L23.
47. C. Cascales, C.M. Marcano, I. Rasines, F. Fernández, R. Saéz-Puche, *J. Less-Comm. Metals*, **149** (1989) 63.
48. V.I.L. Botto, E.J. Baran, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **484** (1982) 215.
49. M.J. Redman, W.P. Binnie, J.R. Carter, *J. Less-Comm. Metals*, **16** (1968) 407.
50. C. Parada, J.A. Alonso, I. Rasines. *Inorg. Chim. Acta* **111** (1986) 197.
51. A. Castro, R. Enjalbert, D. Lloyd, I. Rasines, J. Galy, *J. Solid. State. Chem*, **85** (1990) 100.

52. R.L. Espil, *Comp. Rend.* **152** (1911) 378.
53. J.C. Trombe, comunicación privada (1993).
54. C. Delage, A. Carpy, A. H'Naïfi, M. Goursolle, *Acta. Cryst.* **C42** (1986) 1475.
55. M.A. Nabar, S.V. Paralkar, *Thermochim. Acta* **15** (1976) 390.
56. M.A. Nabar, S.V. Paralkar, *Thermochim. Acta.* **17** (1976) 239.
57. B. Hajek, N. Novotna, J. Hnadilova, J. Less-Commom. Metals. **66** (1979) 121.
58. M. Ionashiro, C.B. Melios, C.A. Ribeiro, M. Spirandeli Crespi, I. Giolito, *Thermochim. Acta* **168** (1990) 223.
59. K.I. Petrov, Yu.M. Golovin, M.B. Varfolomeev, E.M. Remennik, *J. Inorg. Chem.* **18** (1973) 201.
60. S. Karvinen, K. Lumme, L. Niinistö, *J. Thermal. Anal.* **32** (1987) 919.
61. I. Giolito, M. Ionashiro, *Thermochim. Acta* **38** (1980) 341.
62. M. A. Nabar, V.V. Khandekar, *J. Thermal. Anal.* **29** (1984) 9.
63. M.A. Nabar, V.R. Ajgaonkar, *J. Less-Common. Metals* **106** (1985) 211.
64. P.R. de Avila Agostini, E. Castilho Agostini, I. Giolito, M. Ionashito, *Thermochim. Acta* **168** (1990) 273.
65. P.M. Cruz, M.S. Crespi, C.A. Ribeiro, M. Ionashiro, I. Giolito, *Thermochim. Acta,* **168** (1990) 283.
66. R.E. Morris, J. A. Hriljac, A. K. Cheetham, *Acta. Cryst.* **C46** (1990) 2013.
67. E. Immonen, M. Koskenlinna, L. Niinistö, T. Parkkanen, *Finn. Chem. Lett,* (1976) 67.
68. R.E. Morris, A.P. Wilkinson, A.K. Cheetham, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 4774.
69. E. Vila, A. Rufz-Amil, J. Martín., Internal Report. C.S.I.C. Madrid. (1988).
70. P.E. Werner, Program TREOR-4, University of Stockholm S-106 91, Stockholm Sweden, (1984).
71. J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, XV Congress Internat. Union Cryst., Toulouse, France (1990).
72. A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Matthews. *Acta Cryst.* **A24** (1968) 351.
73. D.T. Crommer, D. Liberman. *International Tables for X-Ray Crystallograpy*, vol. IV, Kynoch Press Birmingham (1974).
74. G. Sheldrik, Program for Crystal Structure Determination version SHELX-86, Oxford University Press, Cambridge (1986).
75. D.J. Watkin, J.R. Carriithers, P.W. Betteridge, *Crystal Users Guide*, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford (1985).



76. C.K. Johnson, ORTEP II Report ORNL 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tn (1976).
77. B.N. Figgis, R.S. Nyholm., J. Chem. Soc. (1958) 4190.
78. J. Galy, G. Meunier, A. Andersson, A. Åström., J. Solid. State. Chem. **13** (1975) 142.